



Origine des minéralisations stratiformes de fluorine de la bordure sud-est du bassin de Paris

Morgane Gigoux

► To cite this version:

Morgane Gigoux. Origine des minéralisations stratiformes de fluorine de la bordure sud-est du bassin de Paris. Géochimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112126 . tel-01249598

HAL Id: tel-01249598

<https://theses.hal.science/tel-01249598>

Submitted on 4 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 534 :

MODÉLISATION ET INSTRUMENTATION EN PHYSIQUE, ÉNERGIES,
GÉOSCIENCES ET ENVIRONNEMENT

Laboratoire : *GEOPS*

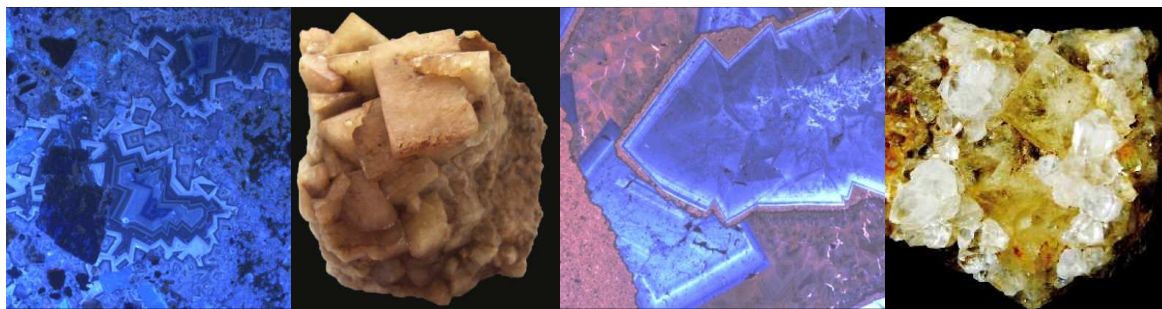
THÈSE DE DOCTORAT

SCIENCES DE L'UNIVERS

Par

Morgane GIGOUX

Origine des minéralisations stratiformes de fluorine de la bordure sud-est du bassin de Paris



Soutenue le 2 juillet 2015

Membres du Jury :

Michel Cathelineau
Michel Jébrak
Jocelyn Barbarand
Didier Bonijoly
Eric Marcoux
Thierry Augé
Philippe Négrel
Maurice Pagel
Benjamin Brigaud
Guillaume Delpech

Directeur de recherche CNRS, Université de Lorraine
Professeur, Université du Québec à Montréal
Professeur, Université Paris-Sud
Directeur adjoint de la Direction des Géoressources, BRGM
Professeur, Université d'Orléans
Responsable de l'Unité Connaissance et Exploration des gîtes minéraux, BRGM
Directeur adjoint de la Direction des Laboratoires, BRGM
Professeur, Université Paris-Sud
Maître de conférence, Université Paris-Sud
Maître de conférence, Université Paris-Sud

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité
Invité
Directeur de thèse
Encadrant de thèse
Encadrant de thèse

Avant-propos

« On se prend souvent pour quelqu'un, alors qu'en fond, on est plusieurs. »

Raymond Devos.

Voici l'instant où dire merci est finalement le plus simple et le plus agréable qu'il soit à la fin de ces trois années. Je tiens en premier lieu à remercier l'ensemble de mes encadrants de thèse, sans lesquels cette aventure n'aurait été possible.

Benjamin, un énorme merci pour ce beau projet dans lequel tu t'es impliqué depuis maintenant quelques années et qui te tenait à cœur. Je te remercie donc de m'avoir offert la possibilité de découvrir ces minéralisations de fluorine et de m'ouvrir au monde de la métallogénie, bien différent du paléoclimat jurassique dijonnais. J'ai beaucoup appris grâce à ta rigueur scientifique et ton regard critique sans oublier tes compétences aiguisées de sédimentologue du bassin de Paris.

Maurice, je pense faire partie de vos ultimes thésards et même être votre dernière thésarde, et je souhaite donc en ce sens vous remercier pour tout ce que vous m'avez transmis au cours de ces trois ans, et de ce que vous continuez à transmettre à beaucoup d'entre nous, étudiants en fin de course, avec toujours beaucoup de passion, de fougue scientifique, et parfois avec une certaine ténacité. Votre puit de savoir n'est pas une légende puisque vous n'êtes pas sans savoir que votre surnom* traverse les âges.

Guillaume, le merveilleux monde de la géochimie a beaucoup moins de secret pour moi désormais. Les salles blanches (ou grises) non plus d'ailleurs. Merci à toi pour cette belle formation de géochimiste au cours de laquelle tu m'as appris la précision, la rigueur pour atteindre parfois le perfectionnisme! Un grand merci également pour ton écoute et ta réceptivité. Le miel et les sardines ont contribué à la protection de mon enveloppe cérébrale.

Les financements de la part du BRGM (salaire de thèse), de l'INSU-CNRS (analyses) et des ressources propres de l'équipe « Relief, Bassin et Ressources » (analyses et colloques) ont permis le bon déroulement de ce travail. Ce travail est le fruit d'une collaboration avec le BRGM, au sein duquel certaines personnes ont tout particulièrement participé à l'élaboration de ce projet. Un grand merci à Thierry, chef du projet,

Setareh Rad et Philippe Chèvremont. Catherine, je voulais tout spécialement te remercier pour ta disponibilité, ton écoute et ton accueil chaleureux au sein de ton équipe et du laboratoire. Ton aide m'a été précieuse en isotopie, particulièrement pour la belle isochrone ! Philippe, merci pour ton aide, ta vivacité et ton enthousiasme à toutes épreuves.

Je remercie Michel Jébrak et Michel Cathelineau d'avoir accepté de rapporter mon travail, ainsi que Didier Bonijoly, Eric Marcoux, et Jocelyn Barbarand en tant que membres du jury.

Je tenais également à remercier Christophe Rigollet et une nouvelle fois Didier Bonijoly pour avoir initié ce projet « fluorine » du côté BRGM. Je souhaite de tout cœur remercier Monsieur Jean Lhégu, spécialiste de la fluorine pendant 40 ans (et encore aujourd'hui) au BRGM que j'ai eu la chance de rencontrer au début de cette aventure, qui porte encore un regard bienveillant sur sa belle collection de fluorine. Certains de ses échantillons m'ont été transmis dans le cadre de mes travaux et je vous remercie, Jean, pour ce prêt et pour votre présence et votre intérêt à chacune de mes réunions d'avancement au BRGM. J'ai eu l'honneur de votre présence lors de ma soutenance et je vous en remercie. Je remercie également Jacques Thibieroz pour m'avoir légué quelques échantillons clés de Courcelles-Fré moy et Daniel Leroy pour quelques photos de beaux échantillons de fluorine.

Merci à Robert Wyns et Caroline Prognon pour cette belle journée de terrain enrichissante autour des profils d'altération et les aquifères de socle à Pierre-Perthuis.

Je remercie l'entreprise Garrot-Chaillac et Monsieur Bruno Rosso pour m'avoir permis d'assister à leur campagne d'exploration à Antully. Merci à Elise Bouchet pour son accueil, à Paul et toute son équipe de foreurs pour les trois jours passés dans la bonne humeur, sous la neige et le froid morvandiau.

Je remercie également l'entreprise Vermilion Energy et Virginie Picornell pour l'autorisation et l'accès aux forages profonds du bassin de Paris. Un grand merci à toi, Chaker, pour ta bonne humeur et ces deux jours passés à la carothèque, sans compter la découverte du dessert favoris de Madame de la Fressange.

Merci à Pierre Pinte pour l'accès à la carrière de Picampoix, la visite spéciale «étude de terrain et dynamitage» et à toutes les informations échangées.

Merci à vous, Georges, pour votre gentillesse, votre aide (même dans certaines circonstances délicates) et vos connaissances sur le terrain d'Antully.

Un grand merci à Rosella, Rémi, Gaël, et Aurélie pour votre aide pendant mes diverses manip dans le laboratoire.

Alexandre, Christine, Anne, Anne-Marie et Anne-Marie, Noémie, Aziza et Chantal, merci pour votre bonne humeur, votre accueil et votre aide lors de mes petites semaines BRGM.

Il est évident que cette aventure aurait été un chouïa moins burlesque sans vous ! Rémi, Quentin de Montargis, Anna, Guillaume top niveau, Mélanie Pompom, Gigi brasil, Ronan le feutré, Fanny, Valérie et sa petite entreprise de litholamellage et photographie clandestine, à la petite Lucette (sur la fin, alias M. G. quand le besoin d'un tournage cinématographique se fait sentir) et à tous les autres ! Une spéciale dédicace pour Tony et Ludo pour leur bonne humeur quotidiennement contagieuse. Merci à toi ludo pour ta vasiétude (si, tu es vaseux !) extraordinaire, tes sublimes imitations de Pierre Richard dans le labo (à ton insu), et tes phrases à rallonge (il n'y a pas que moi qui n'ai pas de chute !). Tony, merci pour toutes ces séances de co-voiturage qui m'ont bien aidé en cette fin de rédaction, toujours disponible et accessible, ayant même relevé le défi de manger 5 fruits et légumes par jour, et sur la fin même de se mettre au sport ! Salut les artistes !

Je terminerai par celui qui a partagé ces trois années de vie si spéciale à mes côtés. Merci pour tout, pour ta présence, ta patience à toutes épreuves (je dis bien toutes !), tes attentions et intentions si particulières et ton amour. Du fond du cœur, Merci Lou !

Je te dédicace ce manuscrit à toi, maman, qui m'a toujours soutenu en toutes circonstances. Tu m'as amené jusqu'ici, malgré le fait que « la vie ne soit pas un long fleuve toujours tranquille », ma fierté est celle que tu as à l'instant en lisant ces phrases.

Preface

L'exploration des ressources minérales du territoire français a vu un développement extraordinaire après la deuxième guerre mondiale car il s'agissait de relancer la machine économique mise à genoux après quatre années de conflit.

Les programmes du levé de la carte géologique de la France et de l'inventaire des ressources minérales se déployèrent sur tout le territoire national et furent l'occasion d'un grand nombre de découvertes. C'est ainsi qu'à la fin des années 50, un jeune géologue d'exploration (Jean Lhégu) et une géologue cartographe (Andrée Lefavrais-Raymond) découvraient l'importance des minéralisations fluorées de la bordure ouest du Morvan.

Jean Lhégu poursuivit ses travaux d'exploration sur tout le territoire; il devint un des spécialistes des minéralisations basse température type BPGC et leur cortège de minéraux associés (fluorine, barytine). En collaboration avec les Universités d'Orléans et de Toulouse, Jean encadra de nombreux travaux de recherche, dont la thèse de Michel Jébrak soutenue en 1982, afin de trouver les guides qui permettaient d'expliquer ces accumulations.

Toutes les hypothèses ont été émises pour les expliquer : depuis les circulations hydrothermales profondes, le transport d'éléments provenant de l'altération des socles puis leur précipitation dans le bassin sédimentaire, une origine évaporitique, une expulsion des eaux connées des argiles du bassin parisien. Bref, toutes ces hypothèses n'étaient pas forcément incompatibles mais butaient toutes sur des impossibilités géologiques : pas d'activité magmatique connue dans la région au cours du Mésozoïque, pas de contexte évaporitique favorable à partir du Jurassique, pas de gradient hydraulique suffisant aux périodes considérées qui toutes dépendaient des seuls âges radio-chronologiques disponibles, ce sont les âges sur adulaires de H. Bellon publiés pour la première fois dans la thèse de D. Joseph en 1974. Une réconciliation de l'ensemble des données disponibles fut tentée en 1988 avec la thèse de Pascal Nigon sans pouvoir trancher les questions pendantes.

Et c'est ainsi que failli se terminer cette histoire si ce n'est que 25 ans plus tard, deux géologues de bassin qui tous deux cherchaient à comprendre les paléo-circulations de fluide dans le Bassin parisien pour expliquer l'acquisition de la porosité des réservoirs carbonatés du Dogger, rencontrèrent un troisième larron qui apportait une idée nouvelle voire peut-être révolutionnaire : il serait possible de tracer l'origine et de dater les phases de précipitation/dissolution diagénétiques en utilisant des méthodes radio-chronologiques et géochimiques modernes telles que les datations (U-Th)/He, Sm-Nd, et la caractérisation isotopique par les isotopes « classiques » et « novateurs » comme ceux du calcium ou du

zinc. Or, quels plus beaux marqueurs des paléo-circulations de fluide peut-on espérer dans un bassin que les minéralisations qui se démarquent par des signatures géochimiques si particulières. Il était alors temps de relancer à nouveau les études sur les minéralisations fluorées du Morvan et de sa bordure sédimentaire et de confronter les apports de ces nouvelles techniques isotopiques aux évolutions dans notre compréhension de la géodynamique du bassin parisien.

Mais ce travail ne pouvait être engagé sans les conseils avisés de Jean Lhégu qui pourra alors juger des progrès réalisés par la Science en 50 ans de recherche mais aussi des questions restant toujours sans réponses.

Didier Bonijoly,

Directeur adjoint de la Direction des Géoressources, BRGM.

Résumé

En France, des minéralisations stratiformes de fluorine spatialement liées à une discordance socle/couverture sont localisées à la base de la série sédimentaire mésozoïque du bassin de Paris autour du Morvan cristallin, avec des réserves estimées à environ 5.5 Mt de fluorine. Ce travail concerne principalement quatre gisements de fluorine développés au sein de grès/conglomérats (Anisien/Ladinien) à Antully, de calcaires (Hettangien à Sinémurien) à Courcelles-Fré moy et de dolomies (Carnien/Norien) à Pierre-Perthuis et Marigny-sur-Yonne. L'objectif est d'apporter des contraintes sur l'âge et l'origine de ces minéralisations à l'aide d'une approche pluri-disciplinaire combinant géochronologie, pétrographie, géochimie élémentaire et isotopique afin d'élaborer un modèle métallogénique.

Le premier résultat de ce travail concerne un pré-requis indispensable à l'élaboration d'un modèle métallogénique, à savoir la datation des minéralisations. Une première étude géochronologique permet de déterminer l'âge de mise en place des minéralisations de la dernière génération de fluorine de Pierre-Perthuis. Une isochrone Sm-Nd à 6 points définit un âge de 130 ± 15 Ma (rapport initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512054 \pm 0,000039$, MSWD= 0,21), impliquant une circulation de fluide minéralisateur au Crétacé inférieur.

Les processus de mise en place des minéralisations ont été contraints par une étude pétrographique de chaque gisement ayant permis l'élaboration d'une paragenèse générale détaillée révélant deux séquences minérales de type « fluorine-barytine-quartz ». Ces deux séquences sont précédées par un événement de dissolution/karstification avec la création de cavités métriques ou de vides moldiques affectant les phases carbonatées des roches encaissantes : la dolomie à Pierre-Perthuis et Marigny-sur-Yonne, le calcaire à Courcelles-Fré moy. Seul le ciment de calcite est affecté dans les grès d'Antully. Au cours de ces phases de dissolution, le fluide s'enrichit en calcium et joue un rôle majeur pour la minéralisation en fluorine. L'influence notoire des encaissants sédimentaires a également été montrée par une étude novatrice de la distribution des isotopes du calcium dans la fluorine en regard des isotopes radiogéniques du strontium, l'objectif initial étant de s'interroger sur les différents processus à l'origine des compositions isotopiques du calcium dans la fluorine. La caractérisation de la nature et de l'origine du ou des fluide(s) minéralisateur(s) est indispensable à la compréhension des processus de mise en place des minéralisations. Une étude microthermométrique des inclusions fluides piégées dans les cristaux de la dernière génération de fluorine montre la présence de fluides particulièrement riches en CaCl_2 avec des températures entre 80-100°C, et des températures ponctuellement plus élevées. Les salinités des fluides sont élevées à Pierre-Perthuis (12,8 pds. % CaCl_2 en moyenne), plus faible à Courcelles-Fré moy (6,4 pds. % CaCl_2 en moyenne) et très variable à Antully (1,6 à 16,3 pds. % CaCl_2). L'ensemble de ces données a été confronté à l'histoire thermique du sud-est du bassin de Paris et permet d'évoquer une

remontée de fluides hydrothermaux au Crétacé inférieur jusqu'à la discontinuité entre le socle et la base du bassin sédimentaire. Les roches couvertures peu perméables surmontant systématiquement les gisements stratiformes jouent un rôle déterminant dans la mise en place stratiforme des minéralisations, en bloquant la remontée des fluides. Au cours du refroidissement des fluides, les carbonates sont dissous, le calcium est alors libéré dans le fluide et la fluorine précipite, comme l'atteste l'étude des inclusions fluides dans la fluorine évoquant la présence de saumures riches en CaCl_2 . L'origine météorique de l'eau a été identifiée par les isotopes stables de l'oxygène sur les générations de quartz avec des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ du fluide comprises entre -9‰ et 0‰ pour Pierre-Perthuis et Courcelles-Frémy, et -4‰ à +4‰ pour Antully. L'enrichissement en ^{18}O dans les signatures isotopiques de l'oxygène du quartz à Antully résulte probablement de l'interaction des eaux météoriques avec les feldspaths et la calcite de l'encaissant gréseux.

L'ultime étape a été d'explorer la source des éléments à l'origine des minéralisations de fluorine, de barytine, de galène, de pyrite et de quartz en combinant des analyses en éléments majeurs et traces avec les isotopes traceurs radiogéniques et stables. La distribution des valeurs isotopiques du strontium et du néodyme dans la fluorine ne permet pas de distinguer les deux sources potentielles granitiques et sédimentaires. L'implication d'une source granitique a été démontrée par les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ très radiogéniques dans la galène (18,71 à 19,09) et l'étude des minéraux constituant le socle granitique, avec l'implication de la biotite en tant que source potentielle du fluor. Un réservoir commun Hercynien pour la source du plomb des gisements stratiformes est évoqué, ajouté au caractère très homogène des spectres en éléments des terres rares avec un motif « en cloche » caractérisant la fluorine stratiforme de la bordure du Morvan. La source sédimentaire est quant à elle supportée par les valeurs isotopiques du soufre dans la galène ($\delta^{34}\text{S} = -38$ à -10.9 ‰) impliquant l'intervention de bactéries sulfato-réductrices et celles dans la barytine (17 à 18.5‰) évoquant les valeurs isotopiques des sulfates des roches sédimentaires du Trias.

Un modèle de mise en place des minéralisations stratiformes de fluorine est proposé à partir des résultats précédents : au Crétacé inférieur, le soulèvement des bordures du bassin de Paris génère un gradient hydraulique susceptible de provoquer la mise en charge de fluides météoriques dans les massifs cristallins, percolant à travers le socle en profondeur (2 à 5 km) ou à travers le bassin. Les minéralisations de fluorine se forment lors de la remontée d'un fluide hydrothermal ascendant riche en fluor pénétrant et dissolvant les encaissants carbonatés. La dissolution des carbonates va provoquer un enrichissement du fluide en calcium et permettre la formation de la fluorine dans les roches sédimentaires du Trias du bassin de Paris, au niveau de la discordance socle/couverture.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

<u>Chapitre 1 : Contexte général et présentation des gisements</u>	7
---------------------------------------------------------------------------------	---

1. Contexte géographique et géologique.....	9
2. Métallogénie régionale.....	19
3. Lithostratigraphie régionale.....	26
3.1 Trias.....	26
3.2 Hettangien.....	31
3.3 Sinémurien.....	32
3.4 Pliensbachien.....	33
3.5 Toarcien.....	33
4. Paléogéographie et paléo-environnements.....	34
5. Les gisements stratiformes.....	40
6. Modèle de mise en place des minéralisations du Morvan.....	50

<u>Chapitre 2 : Age des minéralisations</u>	59
----------------------------------------------------------	----

1. Datation Sm-Nd des cristaux de fluorine du gisement de Pierre-Perthuis.....	63
--------------------------------------------------------------------------------	----

ARTICLE 1 – Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit.....	63
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

2. Données Sm-Nd des cristaux de fluorine des autres gisements.....	75
3. Place des minéralisations stratiformes de fluorine dans un contexte régional et européen.....	85

Chapitre 3 : Paragenèses minérales et nature des fluides.....105

1. Séquences paragénetiques et nature des fluides minéralisateurs des gisements stratiformes de fluorine de Bourgogne.....	109
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

ARTICLE 2 – Genetic constraints on world-class carbonate- and siliciclastic-hosted stratabound fluorite deposits in Burgundy (France) inferred from mineral paragenetic sequence and fluid inclusion studies.....	109
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

2. Description de terrain et de forages.....	136
----------------------------------------------	-----

2.1 Gisement de Pierre-Perthuis.....	136
--------------------------------------	-----

2.2 Ancienne carrière de Mézières-Chaumot (gîte de Chitry-les-Mines).....	138
---------------------------------------------------------------------------	-----

2.3 Carrière de Picampoix.....	139
--------------------------------	-----

2.4 Coupe de Montberthault.....	143
---------------------------------	-----

2.5 Courcelles-Fré moy.....	145
-----------------------------	-----

2.6 Gisement d'Antully (le Marquisat).....	146
--------------------------------------------	-----

2.7 Le conglomérat de Moussy.....	152
-----------------------------------	-----

2.8 Paragenèse de St-André-en-Terre-Plaine.....	154
-------------------------------------------------	-----

2.9 Forages profonds de Vert-le-Grand et la Croix Blanche du bassin de Paris (Evry).....	156
------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Chapitre 4 : Genèse des minéralisations de fluorine.....159

ARTICLE 3 – Origin of unconformity-related stratabound fluorite deposits in Burgundy (France): constraints from major, trace elements and isotope geochemistry.....	163
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

ARTICLE 4 - $\delta^{44}\text{Ca}$ ratio in stratabound fluorite deposits in Burgundy (France): tracing fluid origin and/or fractionation processes.....	237
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Chapitre 5 : Synthèse et conclusion.....245

1. Age des minéralisations : modèle syn-sédimentaire vs. modèle épigénétique.....	247
2. Contraintes litho-stratigraphiques et processus de mise en place de la fluorine.....	249
3. Moteur et origine des fluides minéralisateurs.....	251
 BIBLIOGRAPHIE.....	 255
 ANNEXES.....	 277

Liste des Figures

Chapitre 1

<i>Figure 1 : Carte géologique du bassin de Paris issue de la carte géologique de la France du BRGM à l'échelle du millionième (Chantraine et al., 1996).....</i>	<i>11</i>
<i>Figure 2 : Log stratigraphique synthétique avec la répartition des différents aquifères et failles majeures du bassin de Paris (Guillocheau et al., 2000).....</i>	<i>12</i>
<i>Figure 3 : Courbe d'accommodation du bassin de Paris calculée pour quatre puits (Guillocheau et al., 2000).....</i>	<i>13</i>
<i>Figure 4 : Grands ensembles géochimiques et caractéristiques des granitoïdes du Morvan.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure 5: Les principales failles du Morvan (d'après Gourault, 1999).....</i>	<i>18</i>
<i>Figure 6 : extrait de la carte BRGM des gîtes minéraux de la France au 1/500000, feuille Strasbourg, région du Morvan.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 7 : Carte de répartition des sondages effectués par le BRGM autour du Morvan d'après Couchot et al., 1966.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 8 : Série stratigraphique type de la bordure ouest et nord du Morvan, d'après Bois, 1978.....</i>	<i>27</i>
<i>Figure 9 : Cadre stratigraphique des principaux gisements de fluorine de la bordure Sud-est du Bassin de Paris (modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).....</i>	<i>29</i>
<i>Figure 10: Série lithostratigraphique de la bordure est d'Antully, d'après Gand et Demathieu (2005).....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 11: Coupe géologique et schéma paléogéographique illustrant le contrôle des minéralisations par des hauts fonds faillés d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure 12 : Situation paléogéographique du bassin de Paris.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 13 : Situation paléogéographique du bassin de Paris au cours du Jurassique inférieur (Ziegler et al., 1988).....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 14 : Situation paléogéographique du bassin de Paris au cours du Crétacé inférieur (Ziegler et al., 1988) en relation avec les déformations des assises mésozoïques en rapport avec l'émergence du socle.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 15: Carte géologique du Morvan et localisation des principaux gisements et gîtes de fluorine (modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 16 : Carte géologique et délimitations des panneaux économiques minéralisés (hachurés en noir) des secteurs de Pierre-Perthuis d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980 et Gourault, 1999.....</i>	<i>43</i>

<i>Figure 17</i> : Carte géologique et délimitations des panneaux économiques minéralisés (hachurés en noir) des secteurs de (A) Marigny-sur-Yonne et Chitry-les-Mines.....	45
<i>Figure 18</i> : Coupe géologique de la tranchée du TGV de la vallée du Serein (SE) vers Courcelles-Fré moy (NO).....	46
<i>Figure 19</i> : Carte géologique et délimitations des panneaux économiques minéralisés (hachurés en noir) des secteurs d'Antully.....	47
<i>Figure 20</i> : Modèle de dépôt des minéralisations de fluorine au cours du Lias, impliquant des apports d'eaux continentales et des apports de fluor du socle cristallin.....	51
<i>Figure 21</i> : Modèle de dépôt des minéralisations de fluorine au cours du Lias, impliquant l'expulsion des eaux de formations des argiles triasiques riche en fluor d'après Nigon (1988).....	52
<i>Figure 22</i> : Modèle d'ébullition à l'origine des minéralisations de fluorine à Chaillac, explicitant la relation génétique entre les filons de fluorine et les minéralisations stratiformes de fluorine dans les sédiments.....	55
<i>Figure 23</i> : Modèle des circulations fluides à l'origine des minéralisations de type F, Ba, Pb, Zn, U à l'interface socle/couverture au Nord-Ouest du Massif Central d'après Boiron et al. (2002).....	56

Chapitre 2

<i>Figure 1</i> : (A) Geological map with the location of stratabound fluorite deposits around the Morvan Massif (modified after Soulé de Lafont and Lhégu, 1980).....	66
<i>Figure 2</i> : Photographs of the geodic fluorite stages (Fl_{geo}) from the Pierre-Perthuis deposit.....	68
<i>Figure 3</i> : (A): Sm-Nd isochron plot for the fluorite samples from the Pierre-Perthuis deposit; (B): REE distribution patterns of geodic fluorite samples (Fl_{geo}) from Pierre-Perthuis.....	70
<i>Figure 4</i> : Paleogeographic-paleotectonic map of western part of Europe during the Early Cretaceous period (Berriasian-Barremian; modified after Ziegler, 1988).....	70
<i>Figure 5</i> : Diagramme $^{143}Nd/^{144}Nd$ versus $^{147}Sm/^{144}Nd$ représentant l'ensemble des données isotopiques sur la fluorine géodique des quatre gisements stratiformes.....	78
<i>Figure 6</i> : (A) Diagramme errorchrone des échantillons de fluorine géodique de Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy et Domecy-sur-Cure.....	78
<i>Figure 7</i> : Comparaison des motifs des spectres en éléments des terres rares normalisés au NASC.....	80
<i>Figure 8</i> : Diagramme errorchrone des échantillons de fluorine géodique de Marigny-sur-Yonne.....	82
<i>Figure 9</i> : Compilation des âges publiés associés aux minéralisations de fluorine en France et en Europe.....	100

<i>Figure 10 : Distribution des âges des gisements de fluorine du Massif Central.....</i>	<i>103</i>
-------------------------------------------------------------------------------------------	------------

Chapitre 3

<i>Figure 1: Geological map of the Morvan Massif with the location of stratabound fluorite deposits around the Morvan Massif (modified after Soulé de Lafont and Lhégu, 1980).....</i>	<i>112</i>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 2: Stratigraphical framework of the stratabound fluorite deposits in Burgundy (modified after Soulé de Lafont and Lhégu, 1980).....</i>	<i>113</i>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 3: A- La Roche Percée outcrop along the Cure river at the vicinity of the Pierre-Perthuis fluorite deposit (location on map Fig. 4A).....</i>	<i>114</i>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 4: Detailed geological map of the stratabound fluorite deposits (modified after Soulé de Lafont and Lhégu, 1980 and Gourault, 1999).....</i>	<i>115</i>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 5: General paragenesis of the stratabound fluorite deposits in Burgundy. The different stages (highlighted by boxes) are the major mineralized stages corresponding to paragenetic cycles.....</i>	<i>116</i>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 6: Photographs of samples from the stratabound dolomite-hosted deposits.....</i>	<i>118</i>
--------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 7: Photographs of samples from the stratabound dolomite-hosted and limestone-hosted deposits.....</i>	<i>120</i>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 8: Lithological and stratigraphical correlation between the three boreholes (AN1, AN2 and AN3) and the Marquisat outcrop.....</i>	<i>121</i>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 9: Sedimentary log of borehole AN1 (Antully deposit, Le Marquisat).....</i>	<i>122</i>
---------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 10: Photographs of samples from the stratabound sandstone-hosted deposit.....</i>	<i>123</i>
---------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 11: (A) Two-phase liquid-vapor inclusions in RP3' geodic fluorite crystal from Pierre-Perthuis.....</i>	<i>125</i>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 12: Frequency histogram of total homogenization temperatures (Th) for fluid inclusions from the geodic and euhedral fluorite and large pink barite stages.....</i>	<i>126</i>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 13: (A) Homogenization temperature vs. melting temperature diagram for fluid inclusions in the geodic fluorite (Flgeo) from the Pierre-Perthuis and Courcelles-Fré moy deposits and euhedral fluorite (Fleuh) from the Antully deposit.....</i>	<i>126</i>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 14: Scenario for the fluorite deposition in the carbonate and siliciclastic-hosted deposits.....</i>	<i>127</i>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 15: Reconstruction of the thermal history in the south-eastern part of the Paris Basin.....</i>	<i>128</i>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Supplementary data 1: Detailed microthermometric data in fluorite and barite crystals from Pierre-Perthuis, Courcelles-Fré moy and Antully deposits.....</i>	<i>134</i>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Figure 16: (A) panorama de l’affleurement de Pierre-Perthuis à la Roche Percée.....</i>	<i>137</i>
<i>Figure 17: Coupe schématique de l’ancienne carrière de Mézières-Chaumot proche de Chitry-les-Mines,</i>	<i>138</i>
<i>Figure 18: Coupe de la découverte de la carrière de Picampoix et localisation des échantillons.....</i>	<i>141</i>
<i>Figure 19: (A) affleurement de la découverte.....</i>	<i>142</i>
<i>Figure 20: Coupe de l’affleurement de Montberthault, modifié d’après Bois, 1978.....</i>	<i>144</i>
<i>Figure 21: Echantillon (MN17) de la minéralisation de fluorine dans la cavité de la coupe géologique de l’ancienne tranchée TGV décrite par Boirat, 1980.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 22: Log détaillé du forage AN1 à Antully.....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 23: Log détaillé du forage AN2 à Antully.....</i>	<i>149</i>
<i>Figure 24: Log détaillé du forage AN3 à Antully.....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 25: Observations microscopiques du conglomérat de Moussy.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 26: Paragenèse du gîte de St-André-en-Terre-Plaine.....</i>	<i>155</i>
<i>Figure 27: Observations microscopiques des échantillons de St-André-en-Terre-Plaine.....</i>	<i>155</i>
<i>Figure 28: (A) carte géologique du bassin de Paris au 1/100000 ; (B) localisation des forages pétroliers étudiés.....</i>	<i>156</i>
<i>Figure 29: Synthèse de la répartition des principales minéralisations observées en relation avec la lithologie et la profondeur des faciès échantillonnés.....</i>	<i>158</i>
<i>Figure 30: (A) remplissage de barytine en gerbe et de pyrite au sein de la dolomie micritique (VLG2).....</i>	<i>158</i>

Chapitre 4

ARTICLE 3

<i>Figure 1: Geological map of the Morvan Massif and location of stratabound fluorite deposits (modified after Soulé de Lafont and Lhégu, 1980).....</i>	<i>168</i>
<i>Figure 2: The general paragenesis of the stratabound fluorite deposits in Burgundy.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 3: Microscopic observations of granitoid rocks from the Morvan Massif.....</i>	<i>177</i>

<i>Figure 4: (A) potassium vs. aluminium oxides (wt. %) and (B) potassium vs. fluorine content in biotite and chlorite of the granitic samples from the Morvan Massif.....</i>	<i>181</i>
<i>Figure 5: REE distribution patterns of fluorite samples from the stratabound fluorite deposits in the Burgundy region and from the vein fluorite deposit in the Morvan Massif. Fl_{eu}: euhedral fluorite; Fl_{geo}: geodic fluorite.....</i>	<i>185</i>
<i>Figure 6: Multi-elements diagram for geodic fluorite in stratabound deposits and for the green/purple and white fluorite in the Voltennes vein deposit.....</i>	<i>187</i>
<i>Figure 7: Analyses by LA-ICPMS in the geodic fluorite crystals.....</i>	<i>188</i>
<i>Figure 8: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd vs. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr for the fluorite crystals from stratabound and vein fluorite deposits. The cross in lower left part of the diagram corresponds to the reproducibility of the NBS 987 and LaJolla standards.....</i>	<i>191</i>
<i>Figure 9: Microscopic observations of quartz stages from the stratabound fluorite deposits with $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) data from analyses by Secondary Ion Mass Spectrometry.....</i>	<i>195</i>
<i>Figure 10: Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) in quartz stages from Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémoy and Antully deposits.....</i>	<i>196</i>
<i>Figure 11: (A) Diagram temperature (°C) vs. $\delta^{18}\text{O}$ of quartz (V-SMOW).....</i>	<i>201</i>
<i>Figure 12: Sodium vs. REE (Ho and Nd) distribution in fluorite samples from stratabound and vein deposits.....</i>	<i>203</i>
<i>Figure 13: La vs. Gd/Lu diagram of fluorite compared to 1) granitic rocks from the Morvan Massif and 2) major minerals of granitic rock after Aubert et al. 2001.....</i>	<i>206</i>
<i>Figure 14: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd vs. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr diagrams of fluorite samples (re-calculated at 130 Ma).....</i>	<i>213</i>
<i>Figure 15: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd vs. Gd/Lu ratios of fluorite from stratabound and vein fluorite deposits.....</i>	<i>214</i>
<i>Figure 16: ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb diagram after the two-stage model of Stacey and Kramers (1975).....</i>	<i>216</i>
<i>Figure 17: Distribution of $\delta^{34}\text{S}$ in barite, galena and pyrite samples of this study compared to the $\delta^{34}\text{S}$ data in Central Massif.....</i>	<i>220</i>
<i>Figure 18: Genesis of fluorite mineralizations for the genesis of the Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit in the south-eastern part of the Paris Basin.....</i>	<i>224</i>
<i>Supplementary data1: Precision and reproducibility of standard (BCR-2G) for trace element analyses.....</i>	<i>234</i>
<i>Supplementary data 2: REE contents of granites from the Morvan Massif.....</i>	<i>234</i>

ARTICLE 4

<i>Figure 1: Location map of stratabound fluorite deposits around the Morvan Massif.....</i>	<i>239</i>
----------------------------------------------------------------------------------------------	------------

Figure 2: (A) Plot of Sr vs. Na contents in the fluorite samples (contents in $\mu\text{g.g}^{-1}$). The red circles correspond to samples from this study. (B) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Na/Sr ratios.....240

Figure 3: (A) $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ vs. Na/Ca diagram; EM1 and EM2 are the two fluids end-members; the grayed area is the 95% confidence interval (B) $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagram.....241

Liste des Tables

Chapitre 1

<i>Tableau 1: Tableau synthétique des caractéristiques géographiques, géologiques et économiques des gisements et des gîtes étudiés.....</i>	<i>41</i>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Chapitre 2

<i>Table 1: REE contents (ICP-MS) and Sm-Nd isotopic data (TIMS) for fluorite samples. *RP3A and RP3B are duplicates from the RP3 fluorite sample.....</i>	<i>69</i>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

<i>Table 2 : Rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ des échantillons de Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy, Domecy-sur-Cure et Antully.....</i>	<i>77</i>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Chapitre 3

<i>Table 1: Summary of petrographical characteristics of the different mineralized stages in the general paragenesis for the stratabound fluorite deposits in Burgundy.....</i>	<i>117</i>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Table 2: Summary of microthermometric data for fluid inclusions from the stratabound fluorite deposits.....</i>	<i>124</i>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Table 3: Summary of the major characteristics of stratabound fluorite deposits and their host rocks in</i>	<i>130</i>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

Chapitre 4

<i>Table 1: Nature and composition of the major and accessory minerals in the Morvan Massif after Carrat (1969), Delfour (1989) and this study.....</i>	<i>176</i>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Table 2: Electron microprobe analyses of F-bearing minerals (chlorite, biotite, muscovite) from the Morvan Massif.....</i>	<i>180</i>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Table 3: Major and trace elements data in fluorite samples from stratabound and vein deposits.....</i>	<i>184</i>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Table 4: Sr and Nd isotopic data for fluorite samples from stratabound and vein deposits. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios are used from Chap.2.....</i>	<i>191</i>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Table 5: Lead isotopes on galena samples, sulphur isotopic data for galena, pyrite and barite samples from stratabound deposits and showings. The $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) data have been performed for barite samples.....</i>	<i>192</i>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<i>Table 6: Oxygen isotopic compositions of quartz stages in the stratabound deposits.....</i>	<i>194</i>
------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

INTRODUCTION

« La nature ne fait rien en vain »

Aristote

L'Homme est inextricablement lié au minéral depuis la fin du Néolithique et l' « âge des métaux », jusqu' à la Révolution industrielle. Depuis, les ressources minérales sont au cœur de notre société, constituant à la fois son moteur économique et ses conflits d'intérêts. L'essor de la géologie économique ou métallogénie au début du XX^{ième} siècle, a permis de développer les principales notions attribuées aux gîtes minéraux (genèse, source, transport, associations minérales, typologie des gisements) notamment grâce aux travaux novateurs et précurseurs de Louis de Launay (1913).

Les ressources minérales peuvent être classées en plusieurs catégories : les minerais, les minéraux industriels (substances utiles), les matériaux de carrières et les ressources énergétiques. Parmi les minéraux industriels, la fluorine est utilisée en majeure partie dans l'élaboration chimique d'acide fluorhydrique, la fabrication de combustible nucléaire, le nettoyage des aciers et le dentifrice. De plus, le fluor appartient aux éléments critiques identifiés par "*l'European Union Raw Material Initiative*" avec 21 autres éléments tels que Be, Co, Ga, Ge, In, Mg, Nb, métaux du groupe du platine, métaux du groupe des terres rares, Sb, Ta, W (Pellegrini, 2014). En France, des minéralisations de fluorine de type stratiforme se sont développées principalement à la base de la série sédimentaire mésozoïque du bassin de Paris, autour du massif cristallin du Morvan. Les concentrations en fluorine sont importantes, constituant une des réserves en fluorine les plus importantes d'Europe, avec une estimation d'environ 5.5 Mt (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Ces estimations placent la France au 6^{ème} rang des pays au niveau des réserves de fluorine reconnues mondialement (U.S. Geological Survey, 2008).

L'histoire minière des gîtes et gisements du Morvan remonte aux périodes gauloise et gallo-romaine, où les minerais aurifères et la galène argentifère furent exploités. Les explorations concernant des filons de fluorine commencent au 19^{ème} siècle à Voltennes. Il s'agit du premier gisement filonien français de fluorine exploité à l'échelle industrielle de 1861 à 1972 (130 000 t de spath métallurgique). Au début des années 80, un des gisements stratiformes du Morvan, Pierre-Perthuis, est convoité par la société Pechiney. Cependant, face aux manifestations écologiques et à la puissance de la fluorine chinoise, le projet ne peut aboutir. Six gisements stratiformes de fluorine sont reconnus dans le Morvan, tous inexploités: Pierre-Perthuis, Pontaubert, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy, Egrevil et Antully. A ce jour, l'avenir minier du Morvan réside essentiellement dans son énorme potentiel en fluorine stratiforme. Récemment, la forêt de la Planoise sur le plateau d'Antully a fait l'objet d'une campagne de sondages par la société Garrot-Chaillac, visant à étudier la faisabilité d'ouvrir une exploitation de fluorine d'ici 2018.

En métallogénie, les gisements de type stratiforme les plus étudiés, encaissés dans des horizons de nature sédimentaire, sont les gisements de type Mississippi Valley Type. Il s'agit très généralement de gisement de type plomb-zinc, où la fluorine est présente en faible proportion, voire absente. Les gisements de métaux de base dans les carbonates constituent la famille de gisements dont la genèse est parmi la plus controversée (Jébrak et Marcoux, 2008). Tout d'abord, en l'absence de contrainte chronologique, l'âge des dépôts était le plus souvent considéré comme étant relativement proche de celui des roches hôtes. Les gisements de type filonien sont pour cela plus commodes à étudier, puisque généralement sécants sur les formations géologiques encaissantes, donc tardifs par rapport à celles-ci. Dans le Morvan, le gisement de fluorine de type filonien de Voltennes a été daté par K-Ar sur adulaire suggérant un âge liasique (Joseph et al., 1973). Cet âge a été attribué à la mise en place de la fluorine, étant étroitement associée à l'adulaire dans le filon de Voltennes. Suite aux diverses études géochronologiques K-Ar sur les filons de fluorine en France, un événement hydrothermal liasique à

grande échelle semble ressortir. Les premières études métallogéniques concernant les gisements stratiformes sur la bordure du Morvan suggèrent un modèle syn-sédimentaire liasique pour la mise en place des minéralisations de fluorine dans les formations sédimentaires du Trias et du Lias (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). L'implication de ce modèle va fortement influencer les hypothèses sur l'origine et la nature des fluides minéralisateurs (présence d'eau de mer ou non par exemple) ainsi que sur les mécanismes pour mettre en mouvement ces solutions (paléogéographie et géodynamique du Lias). Une étude sur la nature des fluides minéralisateurs suggèrent des fluides salés de 90-100°C à l'origine de la fluorine (Nigon, 1988). Il existe finalement peu de contrainte sur ces gisements stratiformes de fluorine, avec l'absence notable de chronologie absolue.

L'amélioration des modèles préalablement établis et/ou la production de nouveaux modèles à partir de l'évolution des connaissances et de l'acquisition de nouvelles données est un objectif important en vue des forts enjeux sociétaux à venir. L'âge des minéralisations, les processus de formations, les transferts de fluides à compositions variables, les moteurs des circulations sont pour cela un ensemble de problèmes à contraindre pour conceptualiser un modèle, permettant d'orienter précisément les futurs projets de prospection et la recherche de nouveaux gisements.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de contraindre l'origine des gisements stratiformes de fluorine de la bordure sud-est du bassin de Paris. Afin de répondre au mieux à cette problématique, une approche multi-disciplinaire a été privilégiée dans cette étude en combinant sédimentologie, stratigraphie, pétrographie, géochimie élémentaire et isotopique. Ce travail s'articule autour de cinq chapitres, constitués de trois articles et d'un résumé étendu en anglais. Les différentes problématiques concernant l'âge des minéralisations, les processus de mise en place de la fluorine, la nature et l'origine des fluides minéralisateurs seront exposées au fil de la lecture de ce manuscrit.

Le premier chapitre est consacré à replacer l'étude dans un contexte général, avec des précisions géologiques, stratigraphiques et paléogéographiques.

Le second chapitre exposera le premier pré-requis indispensable à l'élaboration d'un modèle métallogénique, à savoir l'âge des minéralisations. Dans une première partie, la méthode géochronologique Sm-Nd est utilisée afin de contraindre l'âge de mise en place de la génération de fluorine géodique du gisement de Pierre-Perthuis. Les principaux résultats sont présentés sous la forme d'un article accepté pour publication dans la revue *Mineralium Deposita*.

Le troisième chapitre est consacré aux caractéristiques pétrographiques de chacun des gisements étudiés combinées à la nature (température et salinité) des fluides minéralisateurs impliqués. Les observations de terrain associées à des descriptions de forages suivies d'une étude pétrographique détaillée des minéralisations rencontrées y sont présentées. Une étude comparative des principales caractéristiques pétrographiques des gisements stratiformes carbonatés et gréseux associée à une étude microthermométrie consacrée aux inclusions fluides piégées dans les cristaux de fluorine et de barytine permettra de discuter des différents processus de mise en place de la minéralisation au regard de la stratigraphie, de la lithologie des encaissants, de la nature des minéralisations et des fluides minéralisateurs. L'ensemble de ces résultats sera présenté et discuté sous la forme d'un article scientifique rédigé en anglais.

Le quatrième chapitre se concentre sur la source et la composition des fluides avec des résultats en éléments majeurs et traces, des analyses en isotopie stable (O, S) et radiogénique (Sr, Nd, Pb) des cristaux de fluorine, de quartz, de sulfures et de sulfates. L'ensemble des résultats sera discuté en termes d'implication métallogénique et de liens génétiques entre les différents gisements étudiés. Les premiers résultats isotopiques du calcium sur certains cristaux de fluorine sont également présentés et mis en regard des autres traceurs isotopiques mieux contraints tel le strontium, dans le cadre de la compréhension du comportement des isotopes du calcium dans la fluorine. L'ensemble des résultats de ce chapitre sera principalement présenté sous la forme d'un article et d'un résumé étendu en anglais soumis pour le congrès Applied Isotope Geochemistry (AIG)-11 en novembre 2015.

Le dernier chapitre aboutit à la synthèse de l'ensemble des résultats intégrant les aspects géochronologique, pétrographique, géochimique et géodynamique de cette étude. Cette partie soulignera également les apports majeurs de ce travail et ouvrira des perspectives, notamment en termes d'exploration minière et de reconsidération des anciens modèles métallogéniques élaborés pour les ressources minérales critiques.

Chapitre 1

Contexte général et présentation des gisements



La Roche Percée – Gisement de Pierre-Perthuis (Yonne)

Chapitre 1 : Contexte général et présentation des gisements

1. Contexte géographique et géologique

Le secteur d'étude est localisé au sud-est du bassin de Paris jusqu'en Saône-et-Loire, en bordure du Massif du Morvan (Figure 1). Le bassin de Paris est un bassin intracratonique, résultant d'une flexure lithosphérique, comblé par plus de 3000 m de sédiments méso-cénozoïques (Figure 1) déposés pendant 240 Ma (Guillocheau et al., 2000). Il s'étend du Massif Central aux Ardennes du Sud au Nord, et du Massif Armoricaire aux Vosges de l'Ouest à l'Est. Le seuil morvano-vosgien et le seuil du Poitou le séparent du bassin Aquitain et des fossés bressan et rhénan. La couverture sédimentaire est asymétrique avec des couches sédimentaires triasiques et jurassiques plus épaisses à l'est et au sud-est du bassin de Paris (Figure 1). Les séries sédimentaires triasiques et jurassiques reposent directement sur le socle, en discordance angulaire de l'Est à l'Ouest du bassin de Paris, les dépôts du Trias étant absents à l'Ouest du bassin.

Au cours de l'histoire géologique du bassin de Paris, le Trias est une période importante correspondant au stade d'initiation du bassin avec certaines réactivations d'accidents tardi-hercyniens associés à un important étirement crustal affectant l'Ouest européen (Mégny et al., 1980). L'amincissement lithosphérique est par la suite remplacé par de la subsidence thermique au cours du Trias, associée à de la subsidence gravitaire liée à la charge des dépôts sédimentaires successifs. Un contexte géodynamique en extension N-S contrôlent la géométrie des dépôts du Permien au Trias, puis en extension E-W à la transition Trias-Jurassique (Guillocheau et al., 2000). La structuration du bassin de Paris, héritée de l'orogénèse varisque, présente de nombreuses failles (Figure 2) ancrées dans le socle et réactivées pour la majeure partie au cours du Tertiaire, comme la faille de Bray et la faille de Vittel (Guillocheau et al., 2000). Certaines d'entre elles s'amortissent au Jurassique avec un rejet vertical de

plusieurs centaines de mètres, permettant localement de mettre en contact les séries sédimentaires du Trias et du Jurassique inférieur. Des failles orientées NE-SW ont été identifiées sur des affleurements de Bourgogne, tout comme les orientations des failles de Vittel, Metz et Luxembourg, où des rejeux en failles normales ont été identifiés au Toarcien et au Bajocien (Durllet et al., 1997). Les failles N-S (Saint-Martin de Bossenay, Sens et Sennely), actives au Lias puis au cours des compressions pyrénéennes et alpines, se localisent aux abords du linéament profond du NE du Massif Central (Dercourt et al., 2000). L'histoire du bassin de Paris peut être résumée en trois épisodes avec une période de forte subsidence au cours du Trias-Crétacé, suivie d'une période de faible subsidence au cours du Crétacé supérieur-Néogène inférieur et enfin d'une dernière période de surrection au cours du Néogène inférieur jusqu'au Quaternaire (Figure 3, Guillocheau et al., 2000). Au sein des formations sédimentaires du bassin de Paris, il existe la présence de sept aquifères (Figure. 2), du Trias à la craie, séparés par des intercalations marneuses peu perméables, à savoir que l'hydrodynamisme actuel du bassin est principalement contrôlé par une alimentation en eaux météoriques aux niveaux des affleurements et que l'écoulement des eaux s'effectue de l'Est et du Sud-Est vers l'Ouest et le Nord-Ouest (Wei, 1990). Les entrées d'eaux météoriques sont contrôlées par la morphologie du bassin avec des zones de recharges sur sa périphérie et des courts-circuits le long des grands accidents régionaux (André, 2003).

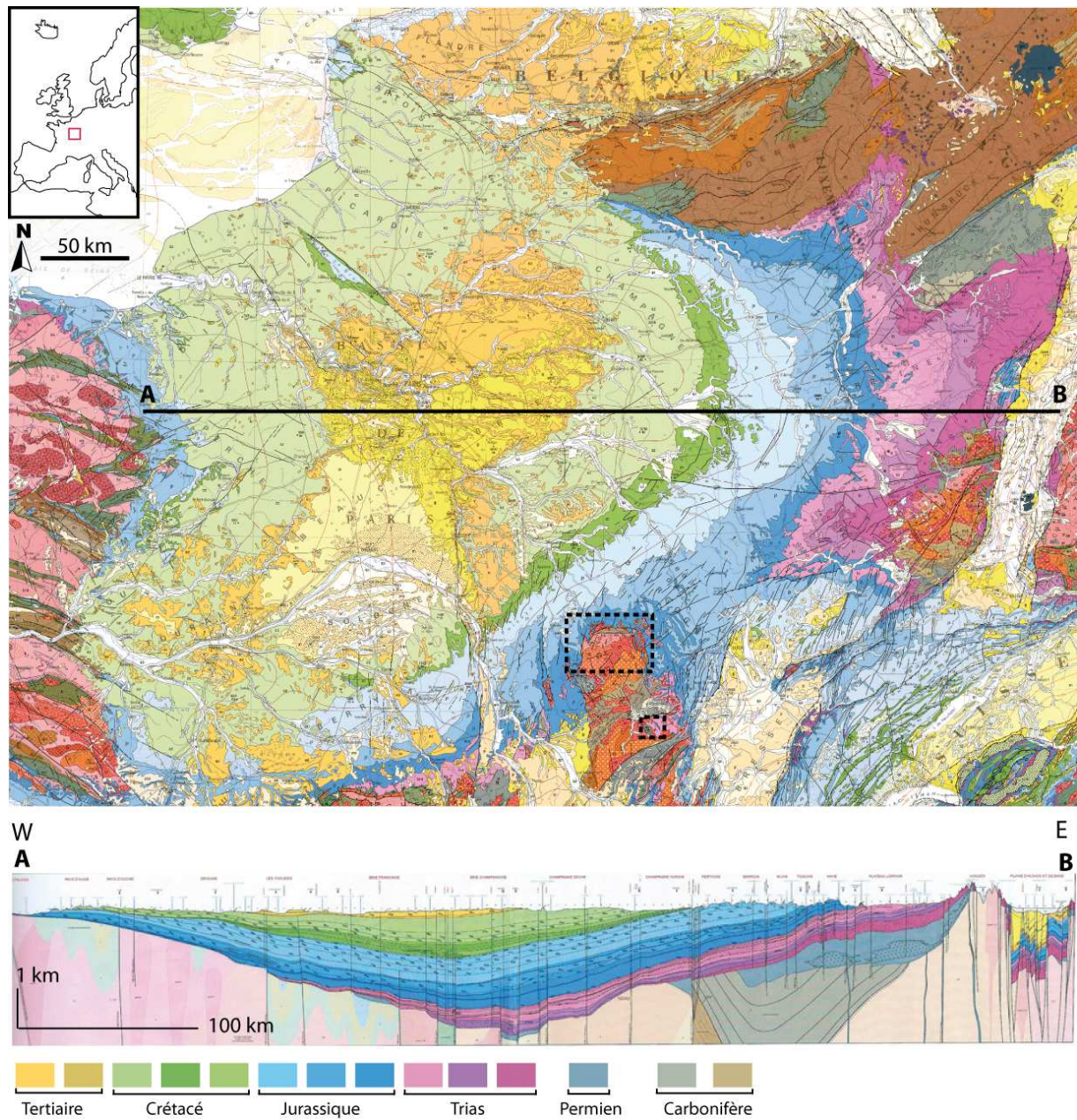


Figure 1 : Carte géologique du bassin de Paris issue de la carte géologique de la France du BRGM à l'échelle du millionième (Chantraine et al., 1996). Nouvelle coupe géologique du bassin de Paris (Gély et Hanot, 2014). Les encadrés pointillés correspondent aux secteurs d'étude.

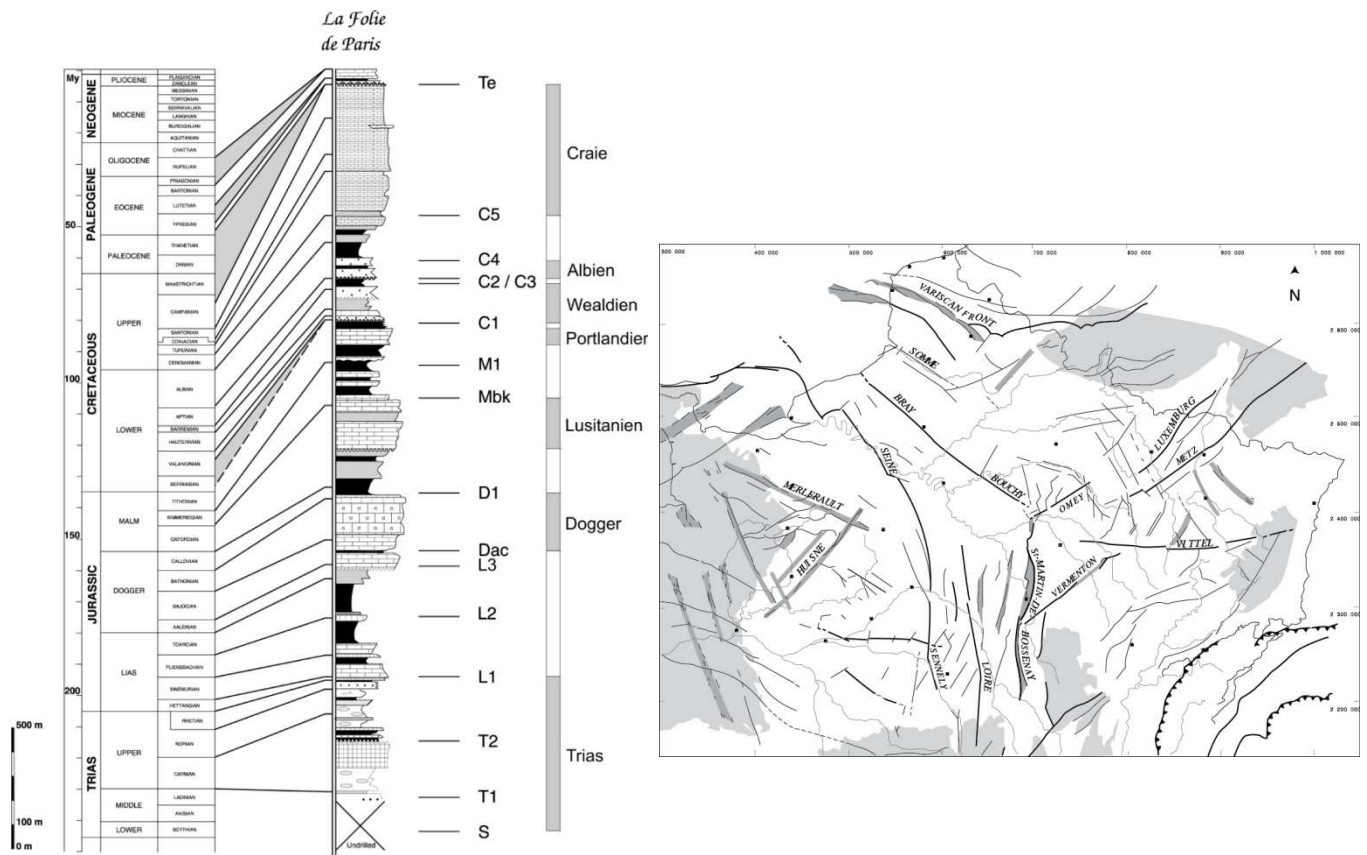


Figure 2 : Log stratigraphique synthétique avec la répartition des différents aquifères et failles majeures du bassin de Paris (Guillocheau et al., 2000). Matray (1988) distinguent les aquifères des réservoirs gréseux du Rhétien et du Keuper (Trias).

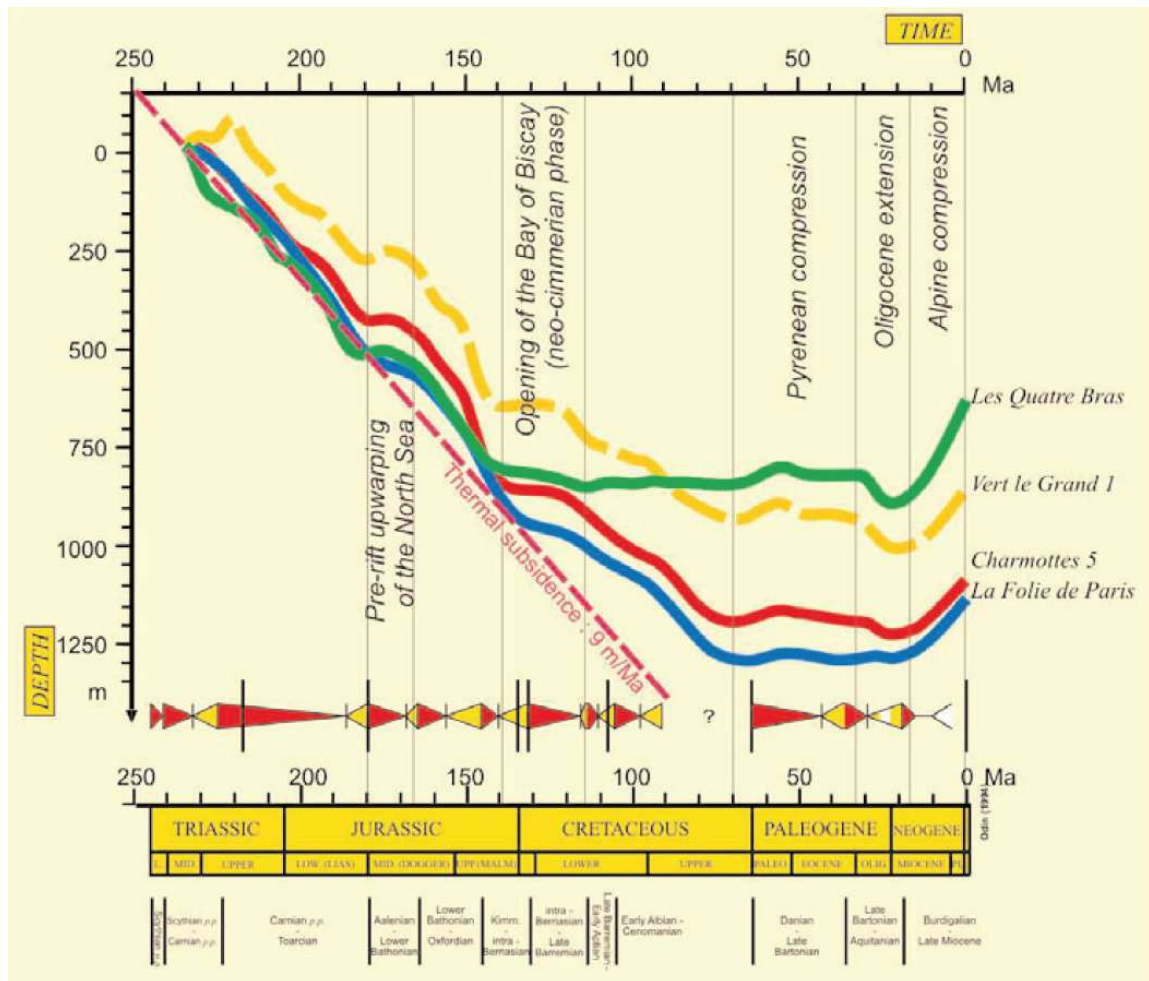


Figure 3 : Courbe d'accommodation du bassin de Paris calculée pour quatre puits (Guillocheau et al., 2000)

Le Massif du Morvan constitue l'extrémité nord-est du Massif Central. Il se raccorde au seuil de Bourgogne vers le nord-est et sa bordure sud-ouest domine l'extrémité septentrionale des grands fossés d'effondrement oligocènes de Limagnes. Il forme un horst à axe NNW-SSE et s'étend sur 90 km de longueur et 50-60 km de largeur. Au nord, le Morvan est en contact avec les terrains jurassiques qui ceinturent le bassin de Paris et est bordé de domaines plus ou moins déprimées principalement constituées de terrains liasiques, le Bazois à l'ouest, l'Avallonnais au nord-ouest, la Terre-plaine au nord et l'Auxois au nord-est et à l'est (Combes, 1987). Le massif cristallin du Morvan est essentiellement constitué de roches métamorphiques et plutoniques hercyniennes. Ce socle hercynien comporte plusieurs unités orientées NE-SW à ENE-WSW. Il existe 3 grands domaines régionaux qui

caractérisent le Morvan : (1) les granitoïdes, (2) les dépôts volcano-sédimentaires et (3) le socle cristallophyllien. Dans ce massif, les différentes formations géologiques des granitoïdes ont été regroupées sous la forme de grands ensembles géochimiques (Combes, 1987) illustrés sur la figure 4. Le domaine des granitoïdes est très développé dans la région et va être particulièrement impliqué dans la suite de ce travail.

Dans le Massif du Morvan, les leucogranites forment la partie extrême nord, au niveau de l'Avallonnais (granite d'Avallon), et également au niveau du Massif de la Pierre-qui-Vire. Le leucogranite d'Avallon est bordé au sud par les migmatites de Chastellux-sur-Cure avec un contact enrichi en muscovite (Combes, 1987). L'ensemble est très fracturé suivant les accidents NNE-SSW et NE-SW.

Au Nord du Morvan, le granite à biotite de Saulieu est un granite calco-alcalin potassique constituant une partie importante du batholite des Settons au Nord du Morvan et du batholite de Luzy au Sud du Morvan (Carrat, 1971). Il existe un faciès fortement albitisé rougeâtre et un faciès plus riche en biotite grisâtre autour de Saulieu et des Settons (Gourault, 1999). Le granite de Lormes est un granite potassique, sub-alcalin riche en biotite chloritisée, parfois albitisé au contact des rhyolites de Montreuillon (Carrat, 1969).

Au cœur du Morvan, le granite du Haut-Folin (point culminant du Morvan, 902 m) est intrusif dans les terrains viséens du haut Morvan. Il s'agit d'un granite rose porphyroïde, arénisé sur une grande épaisseur, avec un faciès plus riche en muscovite au sud du Massif.

Au Sud du Morvan, le batholite de Luzy constitue un ensemble granitique important d'orientation générale NE-SW localisé entre le sillon volcano-sédimentaire dévono-dinantien et le bassin houiller de Montceau-les-Mines. Le granite à biotite de Luzy est une roche calco-alcaline, constitué d'un faciès

porphyroïde à gros feldspaths potassiques et d'un faciès à cordiérite, sub-alkalin monzonitique au contact des terrains dinantiens.

Le domaine volcano-sédimentaire est principalement représenté par le faisceau dévono-dinantien compris entre les ensembles granitiques de Saulieu au Nord et de Luzy au sud (Combes, 1987). La série du Haut-Morvan présente un volcanisme calco-alkalin, plus acide de la base vers le sommet, constituée de rhyolites et des tufs de rhyodacites dominants. La phase sédimentaire est composée de dépôts détritiques à granulométrie variée avec la présence de siltites, de grès et de conglomérat.

Le domaine crystallophilien est représenté par le massif de Chastellux-sur-Cure, entre Bazoches et Semur-en-Auxois, formé de gneiss, anatexites résultant d'un métamorphisme régional affectant des gneiss alumineux (Carrat, 1969). Les migmatites sont limitées au sud par une grande fracture E-W, NE-SW à travers le sillon houiller stéphanien de Sincey-les-Rouvray. Dans le domaine de Luzy et au sud d'Autun, il existe également des migmatites bordées à l'ouest par le granite de Mesvres et à l'est par la couverture mésozoïque.

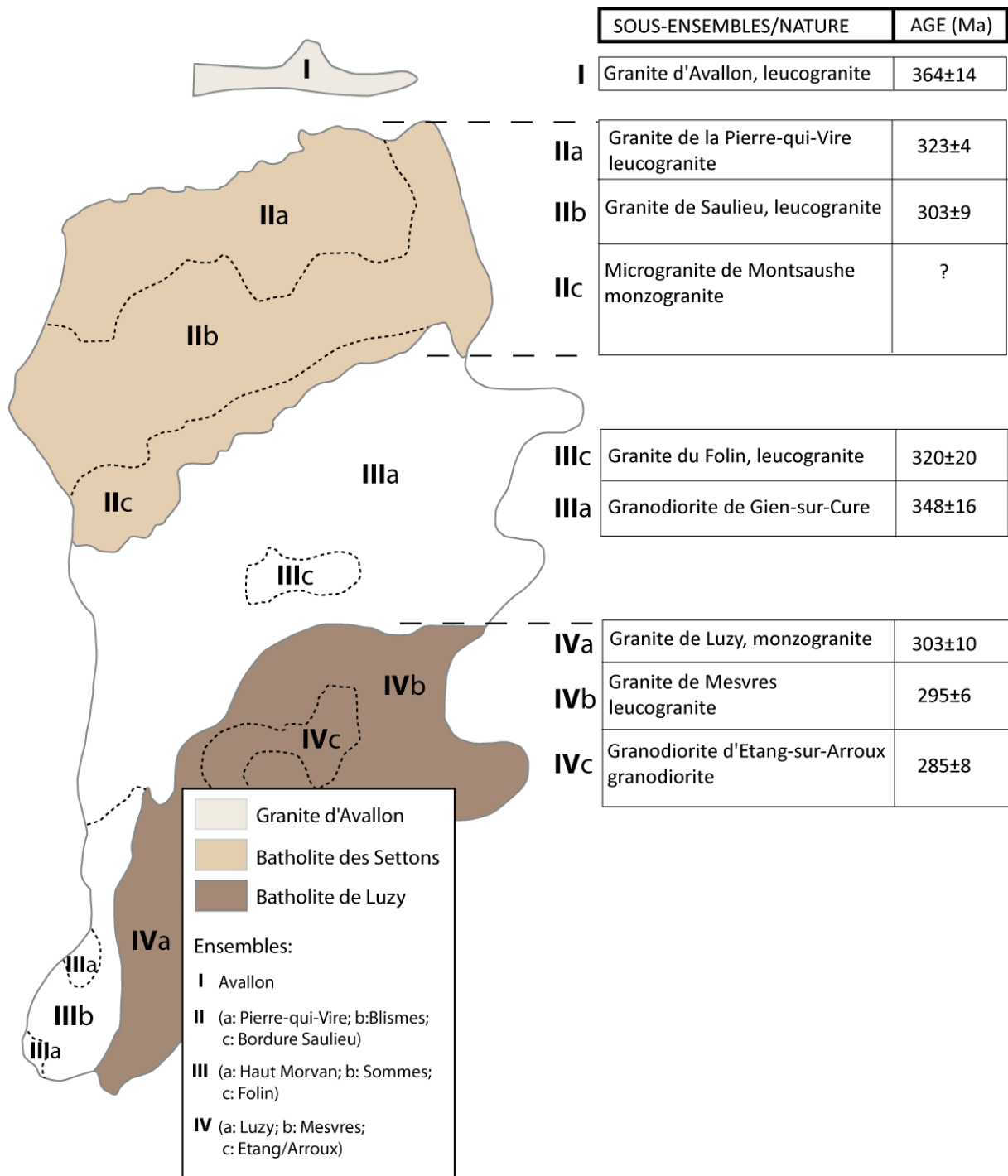


Figure 4 : Grands ensembles géochimiques et caractéristiques des granitoïdes du Morvan (modifié d'après Combes, 1987)

Les domaines de Saulieu et d'Avallon correspondent à un bombement anticlinal du vieux socle, métamorphisé au Dévonien inférieur et cratonisé au Carbonifère. Le faisceau volcano-sédimentaire correspond à un fossé continental ouvert au cours de distensions dévonienne et viséenne rempli d'épanchements volcaniques acides puis basiques, avec l'intrusion de plutons carbonifères. Le batholite de Luzu correspond à un anticlinal du vieux socle morvandiau, tout comme au Nord. Cet anticlinal va être scindé en deux lors de compressions N-S au Stéphaniien, avec la mise en place d'un large fossé représenté aujourd'hui par le sillon de Blanzu-Montceau-les-Mines (Combes, 1987).

De grands accidents régionaux (figure 5), issues de la fracturation majeure tardi-hercynienne, ont pu être mis en évidence sur le terrain mais également par diverses méthodes telles la télédétection, la photo-fracturation et/ou la géophysique (Combes, 1987). Cela a ainsi permis de mettre en évidence la continuité de fractures anciennement connues. Les principales failles sont présentées sur la figure 5 issue de l'ouvrage de Gourault (1999). Le Morvan est limité par des failles de direction N-NW-S-SE, très importantes à l'ouest. Les plus gros accidents régionaux sont les suivants : (a) l'accident NE-SW qui sépare, au Sud, le Morvan du bassin permo-houiller de Blanzu (12), (b) la faille d'Autun (7), (c) la faille de Châtin (6) et (d) la faille de Voltennes-Guénan (5) (Joseph, 1974).

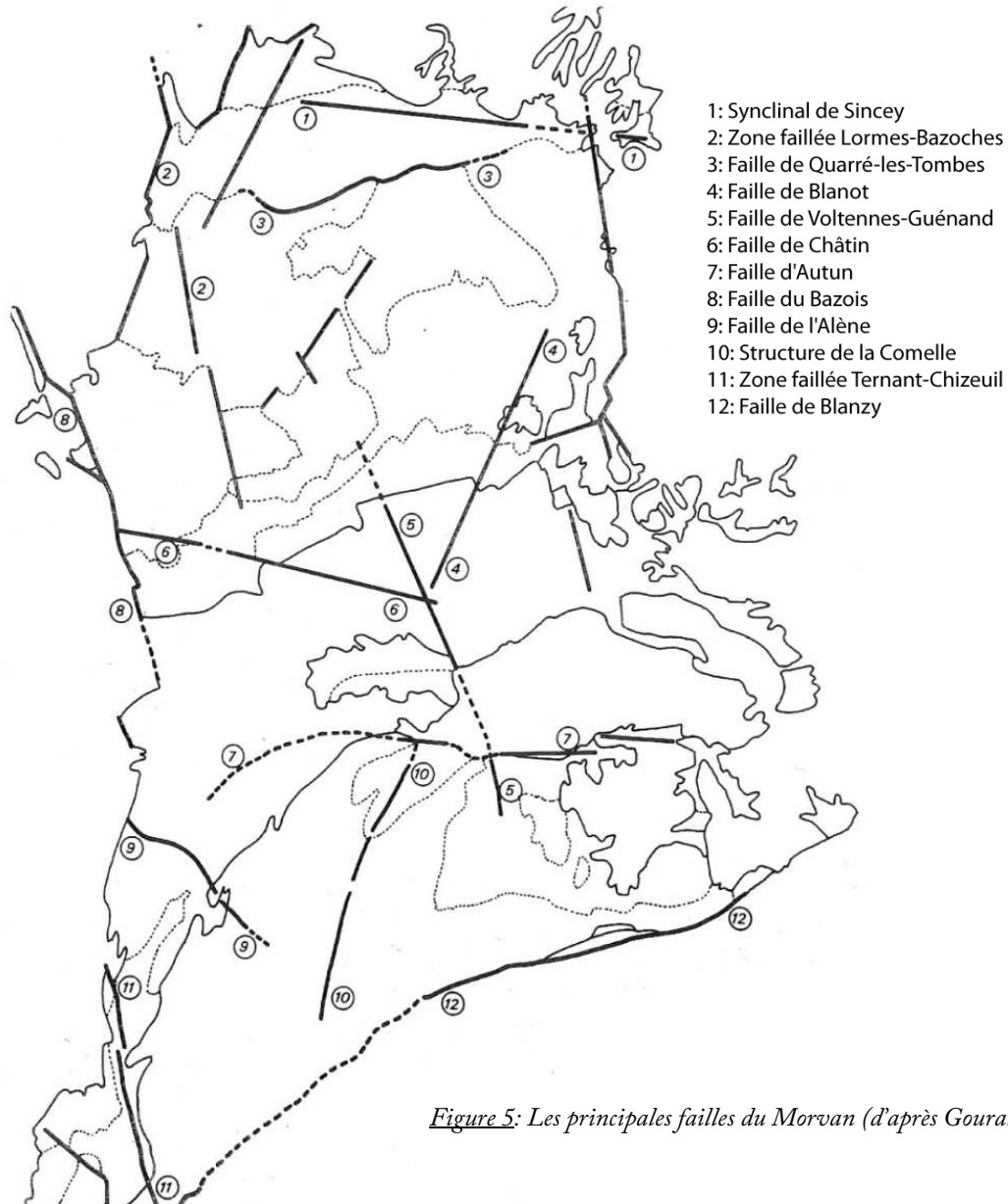


Figure 5: Les principales failles du Morvan (d'après Gourault, 1999)

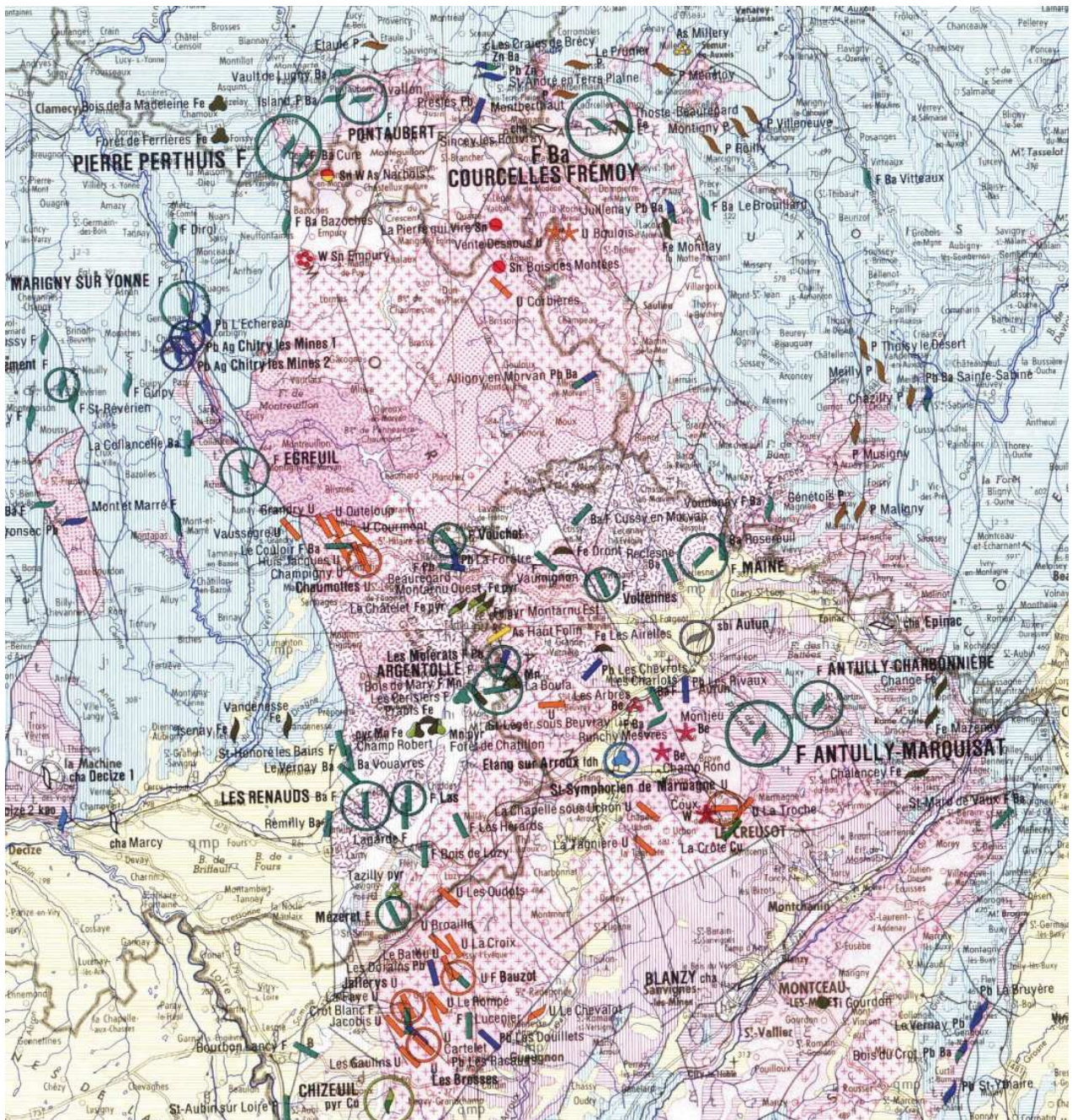
2. Métallogénie régionale

Le Morvan représente la principale région française concernant les réserves de fluorine (Figure 5). Deux grands types de minéralisations en fluorine-barytine peuvent être distinguées : (1) les gisements stratiformes spatialement liés à une discordance à la base de la série mésozoïque localisés sur le pourtour du Morvan et (2) les gisements filoniens proches de failles au niveau du faisceau synclinal dévono-dinantien. Les réserves de fluorine sont principalement représentées par 6 gisements stratiformes (Pierre-Perthuis, Pontaubert, Courcelles-Fré moy, Marigny-sur-Yonne, Antully et Egreuil) avec des réserves exploitables d'environ 5.5 Mt de CaF_2 . L'ensemble de ces réserves place le Morvan au rang des grands districts à fluorine européens, comparable au Latium, aux Asturies et aux Pennines (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Jusqu'à aujourd'hui, aucun de ces gisements n'a été exploité, à l'exception de Marigny-sur-Yonne pour ses remplissages karstiques de fluorine, au cours des années 30 et 60, où 10 000 tonnes de fluorine ont été exploitées (Gourault, 1999). Le Morvan est également le plus ancien district productif français de fluorine avec le gisement filonien de Voltennes, dont l'exploitation aura fourni 0.35 Mt entre 1861 et 1972 (Gourault, 1999). Le filon de Maine, s'étendant sur 2 km de long et 160 mètres de profondeur, fut exploité entre 1963 et 1983 par la Compagnie Française des Minerais d'Uranium (C.F.M.U), avec la production d'environ 500 000 tonnes de fluorine. Le filon de fluorine d'Argentolle a été également exploité dès 1970 jusqu'en 1982 avec l'extraction d'environ 100 000 tonnes de fluorine (Gourault, 1999).

Outre ces gisements de fluorine, il existe dans cette région un nombre important d'indices de minéralisations (F, Ba, Pb, Zn, U, Sn, Cu etc) répertoriés sur la carte BRGM des gîtes minéraux de la France (figure 6). Chacun des grands domaines régionaux du Morvan possède des particularités métallogéniques. Le domaine cristallophyllien et granitique est notamment reconnu comme producteur de minerais d'uranium au sein du batholite de Luzy (Grury et Issy-l'Évêque) et du

batholite des Settons (secteur de Dommartin), avec un peu plus de 1000 tonnes exploités (Gourault, 1999). Des concentrations de tungstène, de baryte, de fluor et de plomb sont également reconnues avec la présence de filons à F-Ba-Pb au sein des deux batholites. Le domaine volcano-sédimentaire est caractérisé par une forte densité d'indices et de gîtes minéraux pour une petite superficie. Les trois plus importants filons de fluorine (Voltennes, Maine et Argentolle) et le gîte pyriteux de Chizeuil y ont été exploités.

A l'échelle régionale, les gisements sont répartis dans un contexte tectonique caractérisé par l'existence d'un réseau important de fractures subméridiennes. Ce réseau est particulièrement bien développé à l'Ouest du Morvan. A l'est et au Nord, la fracturation est moins abondante mais les gîtes localisés semblent associés spatialement à des fractures comme le cas du gisement de Courcelles-Fré moy situé au voisinage d'une fracture d'extension régionale de faible rejet (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).



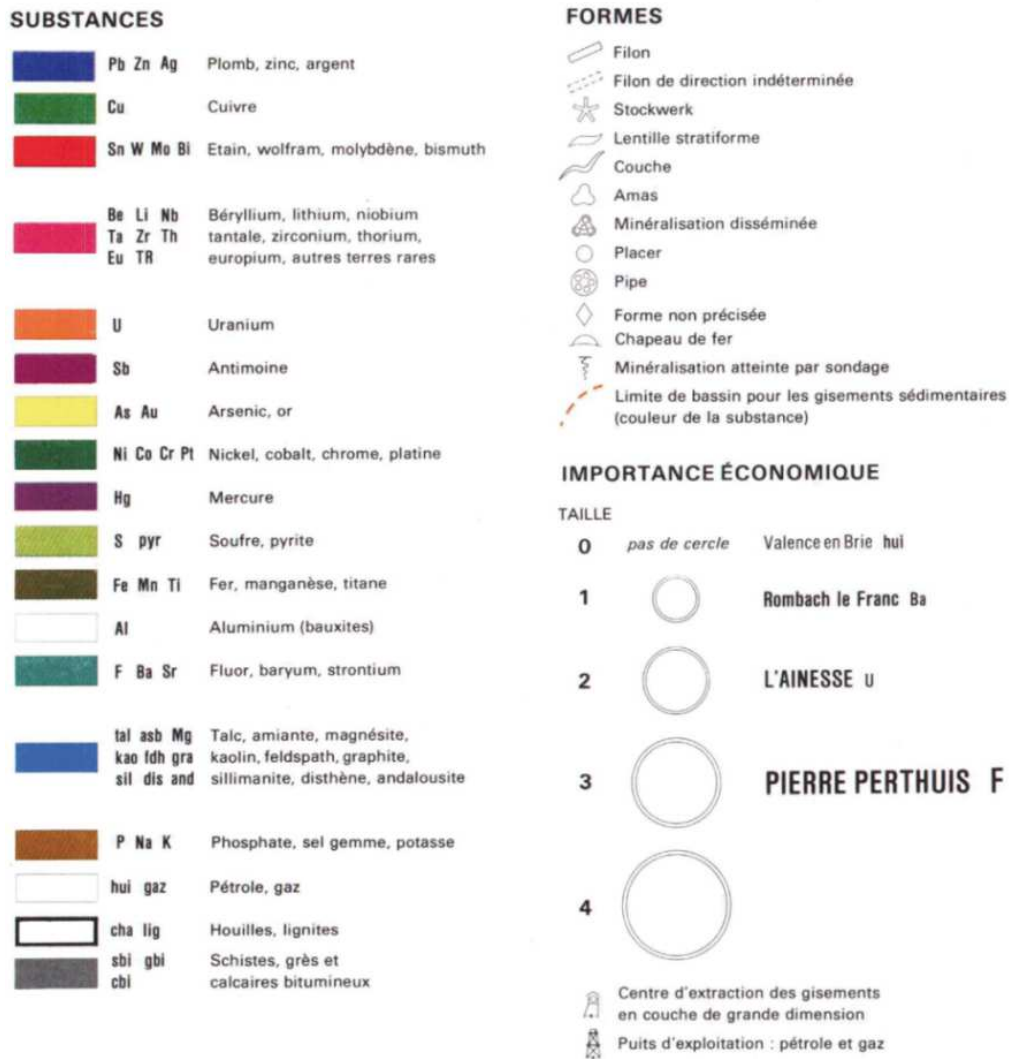


Figure 6 : extrait de la carte BRGM des gîtes minéraux de la France au 1/500000, feuille Strasbourg, région du Morvan (Méloux et al., 1982)

« Il existe dans le Morvan un certain nombre de gîtes plombeux à quartz et fluorine, qui ont fréquemment le caractère d'épanchement latéraux dans des strates sédimentaires. Ces imprégnations ont souvent porté sur des grès du Trias, parfois aussi du Lias, et l'on a voulu y voir autrefois des épanchements siliceux hydrothermaux contemporains du niveau où on les rencontre. Leur cristallisation semble beaucoup plutôt postérieure, d'après divers indices et notamment d'après la présence de fossiles pénétrés par les minerais. Dès 1840, de Beust, en étudiant les environs d'Avallon (Yonne), avait été frappé de voir des imprégnations de galène, carbonate de cuivre, quartz et barytine, pénétrer dans les sédiments du Trias et du Lias : de trouver, par exemple, des gryphées arquées remplies de sulfures de plomb. Le phénomène se retrouve à Corbigny (Nièvre), où l'on observe des couches siliceuses interstratifiées riches en galène. Près de là, Chitry-les-Mines, on a exploité, au siècle dernier, des filons concrétionnés de galène, quartz, barytine et fluorine »

L. De Launay 1913. Traité de métallogénie, Gîtes minéraux et métallifères

Dans son « Traité de métallogénie », De Launay montre l'intérêt grandissant des premiers métallogénistes de la fin du 19^{ème} siècle pour la région du Morvan. Les observations naturalistes des géologues de terrain de l'époque ont permis de structurer les premières interprétations métallogéniques sur la base de descriptions fines, sédimentaires et stratigraphiques.

Pierre-Perthuis représente l'un des deux plus gros gisements stratiformes (avec Antully) du Morvan avec 1.4 Mt de fluorine. L'intérêt économique de ce gisement a donné lieu dans les années 1970, à un projet d'extraction par l'entreprise Péchiney, qui n'a pu aboutir. Situé dans la vallée de la Cure, ce petit village est proche de la basilique de Vézelay, classée au patrimoine de l'Unesco. Il existe également les vestiges d'un ancien établissement thermal gallo-romain qui en font un site archéologique de première importance. Ces vestiges révèlent des émergences d'eaux minérales chlorurées sodiques particulièrement riches en hélium et lithium, appelées Fontaines Salées (Risler, 1974).

Le BRGM a été le premier à entreprendre des études d'ensemble sur les minéralisations du Morvan. Des campagnes de sondages ont été effectuées à partir de 1955 dans le Nivernais (132 sondages), l'Avallonnais (69 sondages) et l'Auxois (58 sondages) (Couchot et al., 1966 ; Figure 6). Les recherches

de gites métallifères stratiformes à partir de sondages implantés à la base de la couverture mésozoïque ont permis de localiser avec précision les limites de sédimentation de certaines formations lithologiques en bordure du Morvan, des irrégularités et des changements latéraux de faciès.

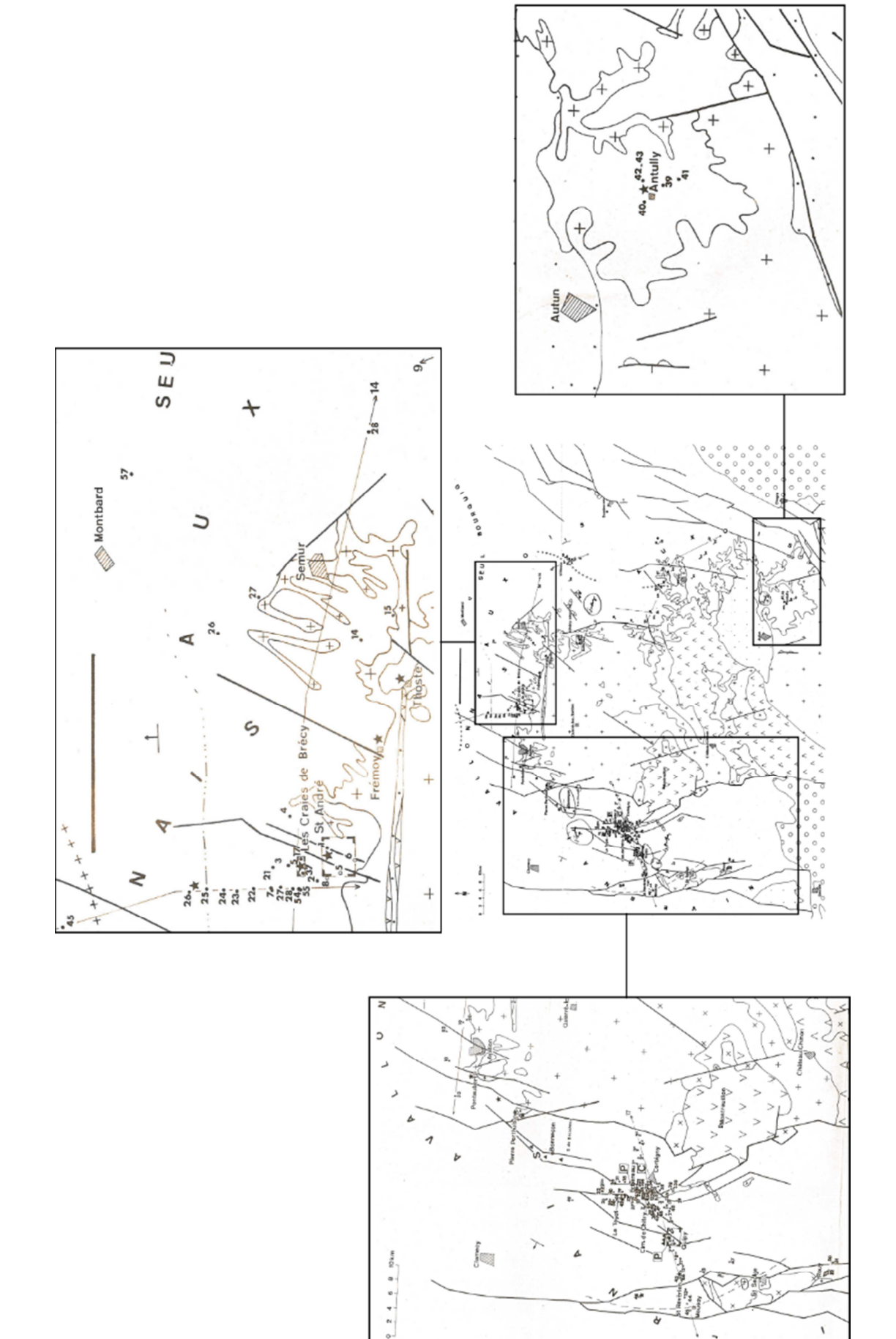


Figure 7 : Carte de répartition des sondages effectués par le BRGM autour du Morvan d'après Couchot et al., 1966.

3. Lithostratigraphie régionale

Sur l'ensemble de la région, les formations et faciès sédimentaires rencontrés sont particulièrement bien détaillés grâce aux nombreux sondages effectués dans la région lors de la campagne de prospection engagée par le BRGM (Figure 7). La répartition des faciès du Trias au Pliensbachien n'est pas homogène du nord-ouest (Nivernais) à l'est (Auxois) du Morvan, en passant par la bordure nord (Avallo-nnais).

3.1 Trias

Formation de l'Assise de Chitry

Cette formation est bien développée à l'Ouest du Morvan, dans le Nivernais, où elle atteint une dizaine de mètres. Elle disparaît vers l'est entre Pontaubert et Avallon où la formation est très silicifiée. Il s'agit d'un calcaire dolomitique ocre/beige fortement siliceux par endroit, aussi appelé Dolomie du niveau de base (Figure 8). La présence d'éléments détritiques à la base, parfois grossiers associés à une remobilisation du socle sous-jacent est décrite dans cette région du Morvan. Elle peut régulièrement se présenter sous la forme d'un faciès karstique. Son épaisseur est faible aux approches de la bordure du Morvan et demeure relativement constante, de l'ordre de 8 mètres, entre Chitry-les-Mines et St-Revérien (Couchot et al., 1966). Dans la région de St-Revérien, cette Assise passe latéralement à des formations gréseuses. Elle peut être localement surmontée d'un fin niveau d'argiles dolomitiques vertes, parfois gréseuses et feldspathiques. L'Assise de Chitry est caractérisée par son hétérogénéité (calcaire, silice, éléments détritiques), d'aspect karstifié ou bréchique et d'épaisseur variable (Lefavrais-Raymond et al., 1965). L'âge de cette formation est très mal contraint par l'absence de marqueur biostratigraphique. L'étude de cette formation "saine" (non silicifiée) a révélé des fantômes d'évaporites, des voiles algaïres et stromatolitiques (oncoïdes, oncolithes, laminites...) ainsi que des fentes de dessiccation (Bois, 1978). L'âge de cette formation est mal contraint au sein du Keuper, entre

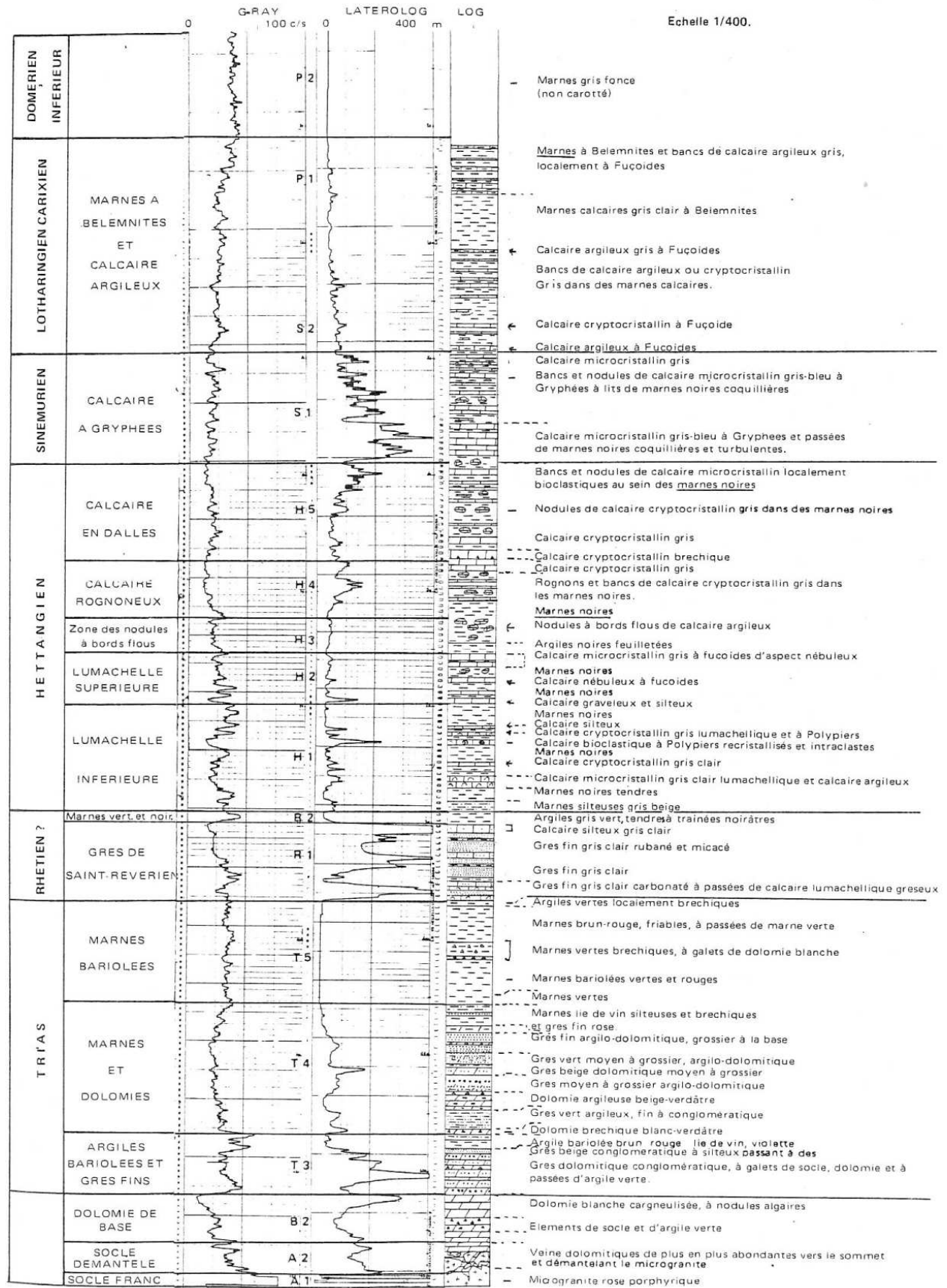


Figure 8 : Série stratigraphique type de la bordure ouest et nord du Morvan, d'après Bois, 1978.

le Carnien et le Norien (Figure 9). Du point de vue économique, l'Assise de Chitry renferme une grande partie des minéralisations à fluorine-barytine (Figure 9).

Grès d'Antully

Au sud-est, les premiers dépôts de base sont des grès fins à grossiers, conglomératiques à ciment calcaire ou dolomitique, parfois fortement silicifiés et correspondent à la formation des Grès d'Antully (Figure 10). L'épaisseur de ces dépôts peut atteindre une quinzaine de mètres au maximum. Les faciès montrent la présence de ripple-marks, de pseudomorphoses de sel et des empreintes de reptiles (Gand et Demathieu, 2005). Les carrières de La Charbonnière et du Marquisat du plateau d'Antully révèlent deux faciès sédimentaires : (1) un grès arkosique avec un ciment de quartz ou de fluorine en phase de liant formant des lentilles d'épaisseur variable (de plusieurs décimètres à quelques mètres) et (2) des séquences d'une dizaine de centimètres d'épaisseur, à granulométrie décroissante allant des sables grossiers jusqu'aux argiles. Ces dépôts gréseux reposent directement sur un socle de type gneiss et/ou granitique, pour le cas du gisement du Marquisat (Figure 9). Basé sur les associations palynologiques, les Grès d'Antully sont datés de l'Anisien supérieur/Ladinien inférieur (Figure 10, Gand et Demathieu, 2005). L'unité supérieure de cette formation (Grès à orthoses roses) est composée de grès à feldspaths roses parfois centimétriques séparés par un niveau argileux localement métrique (Gand, 1978). Vers l'est, le sommet de cette unité devient plus argileux associé à des lentilles carbonatées et des traces de gypse.

Marnes et argiles bariolées

La formation de Marnes bariolées a été reconnue en forage dans le Nivernais. Elle est composée de marnes rouges légèrement bariolées vertes parfois nettement argileuses. Son épaisseur varie de 1 à 10 mètres. De 5 à 8 mètres de puissance dans le centre de la région, elles disparaissent complètement au Nord de Marigny-sur-Yonne et à l'Est de Corbigny (Lefavrais-Raymond et al., 1965). Ces dépôts sont attribués de manière incertaine au Carnien/Norien.

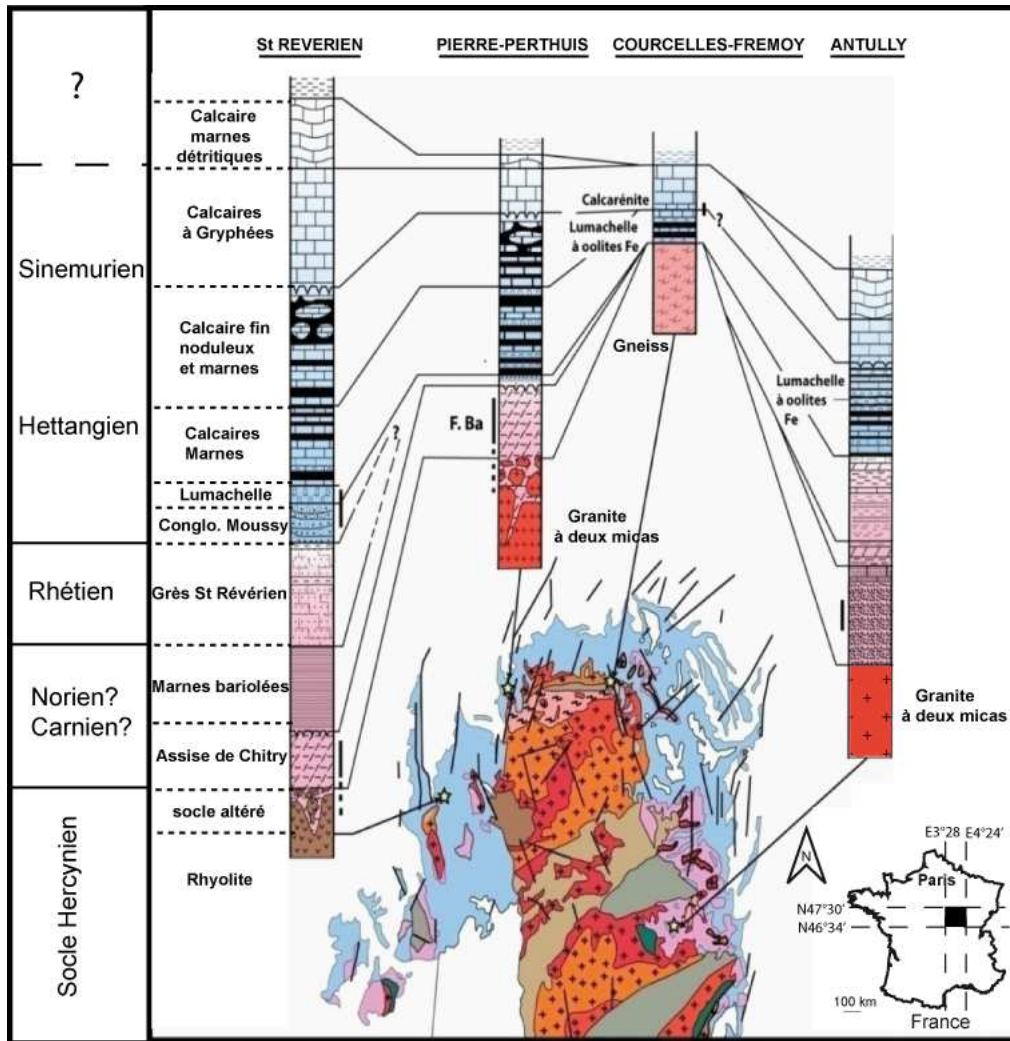


Figure 9: Cadre stratigraphique des principaux gisements de fluorine de la bordure Sud-est du Bassin de Paris (modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Les niveaux sédimentaires porteurs de la minéralisation sont marqués par un trait vertical noir.

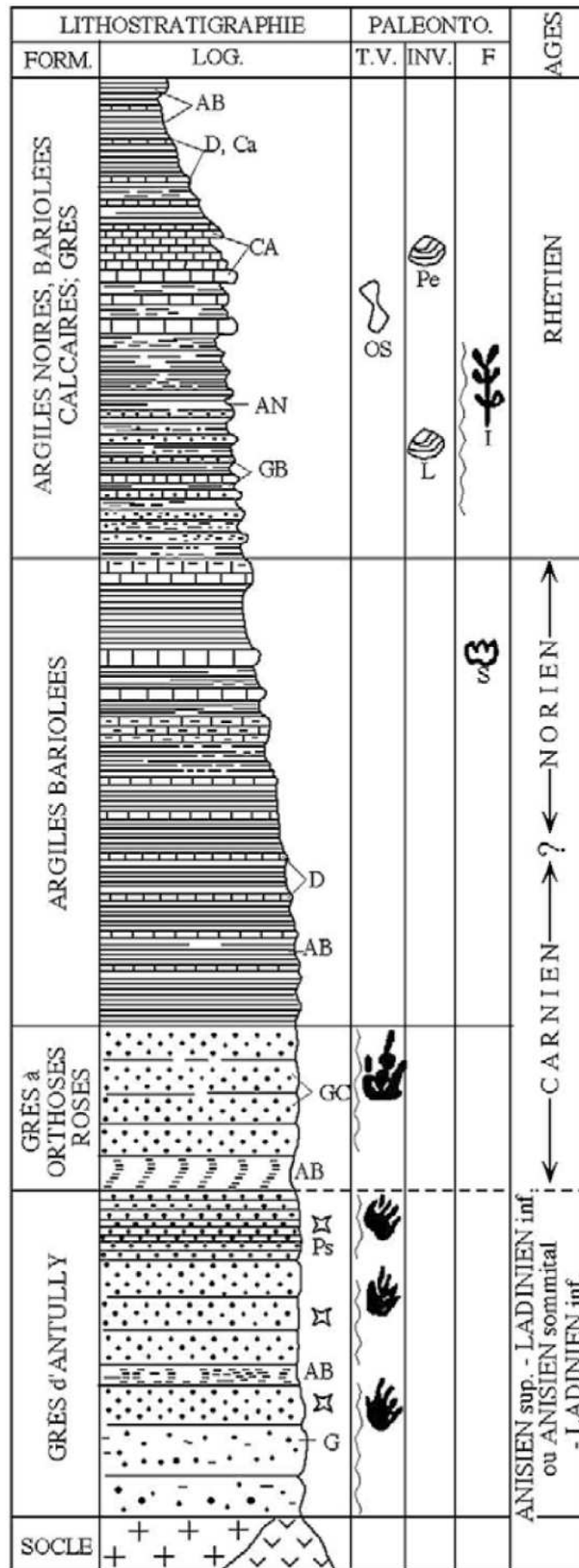


Figure 10 : Série lithostratigraphique de la bordure est d'Antully, d'après Gand et Demathieu (2005).

Au sud-est du Morvan, la formation des argiles bariolées est reconnue au sud d'Antully (Figure 10) avec une épaisseur d'environ 5 mètres. Cette formation s'intercale avec des bancs dolomitiques.

Série calcaréo-gréseuse, Grès de St Révérien ou Grès Rhétien

Dans le Nivernais, cette série est caractérisée par une alternance de calcaire fin, cristallin ou gréseux lité de marnes ou d'argiles vertes. La présence d'une surface perforée est régulièrement observée au sommet de cette série. Son épaisseur varie de 5 à 20 mètres avec une moyenne de 9 mètres dans la région. Une étude palynologique a permis d'attribuer au Rhétien l'ensemble gréseux de St-Révérien (Figure 8, Bois, 1978).

Dans l'Auxois, les premiers dépôts sont attribués au Rhétien. Il s'agit d'alternance grésocalcaire (calcaire beige, conglomérat à ciment calcaire, grès fins) litée de marnes verdâtres ou d'argiles noires. L'épaisseur moyenne de la série est d'une dizaine de mètres en Auxois et beaucoup moins épaisse, voire absente au Nord dans l'Avallonnais. A l'est et au nord du Morvan le Rhétien a été identifié par la faune *d'Avicula contorta* et par des pollens.

Au sud-est, le Rhétien est représenté par des grès fins micacés à litage horizontal régulier avec la présence d'empreintes végétales et animales. Ce sont surtout des calcaires gréseux et argileux, parfois dolomitiques qui constituent la formation rhétienne à Antully (Figure 10).

3.2 Hettangien

Dans le Nivernais, l'Hettangien est composé d'une succession de plusieurs membres : la base est formée d'un calcaire lumachellique à joints marneux appelé Lumachelle inférieure et Lumachelle supérieure (Figure 8). L'Hettangien supérieur est représenté par un calcaire gris fin en bancs noduleux alternant avec des bancs de marnes noires, parfois coquillères au sommet (zone des nodules à bords flous et Calcaire rognoneux, Figure 8). Des oolithes ferrugineuses et des *Fucoides* sont identifiées dans certains bancs de calcaires gris. Le sommet de la série est remarquable par la présence d'une surface

durcie au sommet de la Formation du Calcaire en dalles. L'épaisseur de cette unité est importante dans cette région du Morvan avec une épaisseur moyenne de 17 mètres pouvant atteindre 30 mètres aux abords du horst de St-Saulge. Les séries hettangiennes sont particulièrement épaisses à l'ouest du Morvan. La lumachelle de base est attribuée à la zone à *Psiloceras planorbis* (Lefavrais-Raymond et al., 1965).

Les dépôts hettangiens sont beaucoup plus réduits au nord et à l'est du Morvan. L'ensemble est représenté par des calcaires finement lumachelliques à petits grains détritiques. La présence d'oolithes ferrugineuses est parfois importante. L'épaisseur de la série ne dépasse pas la dizaine de mètres. La bordure Nord du Morvan est représentée par les Lumachelles inférieure et supérieure seulement. Par endroits, ces séries hettangiennes reposent directement sur le socle granitique ou gneissique.

Au niveau de St-Révérien, la base de l'Hettangien est caractérisée par le Conglomérat de Moussy qui représente une formation de 8 m de puissance, comportant des niveaux riches en minéralisations (Figure 9). Il s'agit d'un conglomérat à galets de socle et de calcaire dolomitique silicifié remanié. Cette formation se compose à la base d'une zone d'altération conglomératique suivie de sables ou grès très grossiers voire conglomératique, à passage argileux. Les galets mesurent jusqu'à 15 cm de diamètre et sont constitués en majorité d'éléments de socle, parfois de dolomie silicifiée. La formation se termine par des dolomies de teinte jaune parfois silicifiée.

3.3 Sinémurien

Les dépôts du Sinémurien forment un niveau relativement homogène sur l'ensemble de la Bourgogne et constitue un très bon repère lithostratigraphique par la présence remarquable de *Gryphea arcuata* (Figure 8). Les dépôts sont représentés par un calcaire gris-bleu à bancs massifs ondulés riches en Gryphées, à entroques et échinodermes. La partie supérieure de la formation peut être formée

d'alternances de marnes phosphatées et de calcaires. Réduit à l'Est, le Sinémurien s'épaissit progressivement vers l'Ouest de 6 à 12 mètres.

3.4 Pliensbachien

Les formations décrites sont les Marnes à Belemnites et le calcaire argileux pour la partie inférieure et les Marnes micacées grises pour la partie supérieure. Ces formations ne présentent pas de grandes variations d'épaisseur d'une région à l'autre du Morvan. Les dépôts de base sont essentiellement marno-calcaires, plus épais à l'ouest dans le Nivernais (10-13 m) qu'à l'est (3-6 m) du Morvan, où ces dépôts sont parfois absents. L'épaisseur des Marnes micacées à lentilles carbonatées et gréseuses de la partie supérieure varie entre 60 et 80 mètres, cette fois-ci plus épaisses à l'est qu'à l'ouest.

3.5 Toarcien

Nivernais – Avallonnais – Auxois – Les dépôts sont essentiellement marneux et montrent une épaisseur plus importante dans le Nivernais (80 à 100 m) que dans l'Auxois (50 à 60 m) (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Ce niveau est marqué par la présence de faunes d'ammonites caractéristiques (ex : *Dactylioceras* et *Hildoceras Bifrons* ; Couchot et al., 1966)

4. Paléogéographie et paléo-environnements

Le socle

Le Morvan est probablement resté une terre émergée jusqu'au Sinémurien (Lorenz, 1971). La transgression mésozoïque paraît s'être effectuée beaucoup plus régulièrement à l'est qu'à l'ouest, probablement dû à une instabilité tectonique dans cette région. Il est possible que la zone Chitry-Pontaubert soit localisée sur un haut-fond régional de socle compris entre le horst de St Saulge et sa prolongation vers le Nord et vers le Morvan (Scolari, 1966). Ces caractères exceptionnels de configuration structurale de socle seraient évoqués pour expliquer le développement de petits bassins plus ou moins isolés associés à une sédimentation particulière décrite ci-dessous (Scolari, 1966). Un contrôle paléostrucural de même type est suggéré à Antully situé sur le flanc d'un talus de socle (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).

Au Trias

L' Assise de Chitry

La transgression mésozoïque a débuté par des faciès dolomitiques paraliques, précédant les premiers niveaux proprement transgressifs. Les lagunes paraliques constituaient une ceinture plus ou moins continue autour du socle hercynien, en fonction des paléo-reliefs existants tels que les hauts fonds, évoqués précédemment, ou les cuvettes. Des contrôles paléostrucuraux sont évoqués pour la localisation des gisements stratiformes (Figure 11). Ils se localisent en bordure des lagunes et/ou aux flancs de petits hauts fonds internes aux lagunes (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).

A l'Ouest du Morvan, la transgression s'est ainsi avancée sur un socle pas totalement aplani avec une morphologie du littoral irrégulière (Courel, 1970). L'absence de micro ou macro-faunes témoigne d'un milieu qui n'était pas normalement marin (Courel, 1970). Ces sédiments carbonatés sont interprétés comme des dépôts de type sebkha côtière ayant précédés la transgression (Bois, 1978).

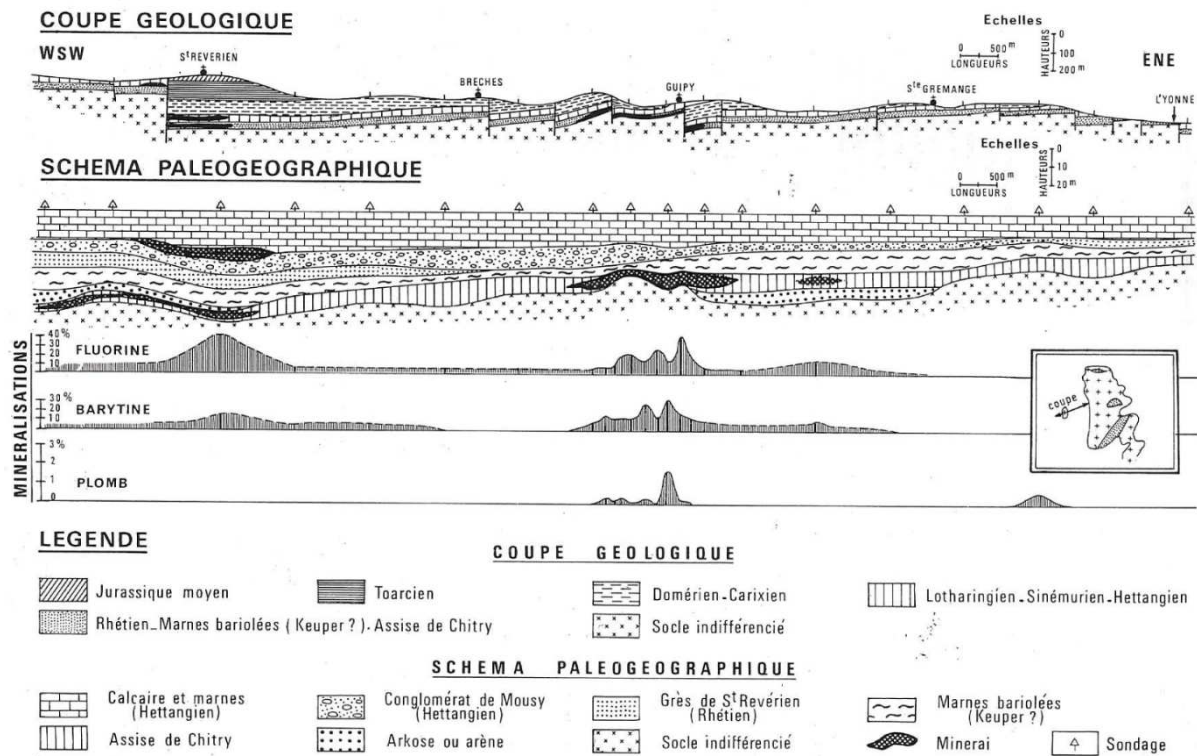


Figure 11: Coupe géologique et schéma paléogéographique illustrant le contrôle des minéralisations par des hauts fonds faillés d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980.

Les grès triasique

Ces faciès gréseux se mettent en place dans un système fluvial en tresse où des barres sableuses migrent et se déposent dans de nombreux chenaux délimités par des zones externes de plaine d'inondation plus ou moins larges (Figure 12). La présence d'empreintes de reptiles au sommet des séquences grano-décroissantes surmontées d'argiles montre que des reptiles avaient colonisé cet environnement de plaine d'inondation. Au sud-est du Morvan, la transgression s'est avancée sur un socle pénéplané impliquant une profondeur de tranche d'eau toujours faible et un milieu de sédimentation homogène (Courel, 1970). Des variations climatiques sont parfois mises en cause dans la fluctuation du niveau d'eau, mise en évidence par la présence locale de pseudomorphose de sel gemme dans les dépôts argilo-gréseux.

Les reconstitutions paléogéographiques au Trias mettent en évidence l'existence d'un seuil dissymétrique morvano-vosgien, immergé à l'Est et émergé à l'Ouest, constituant un éperon au Nord-Est du Morvan également émergé (Lefavrais-Raymond, 1966).

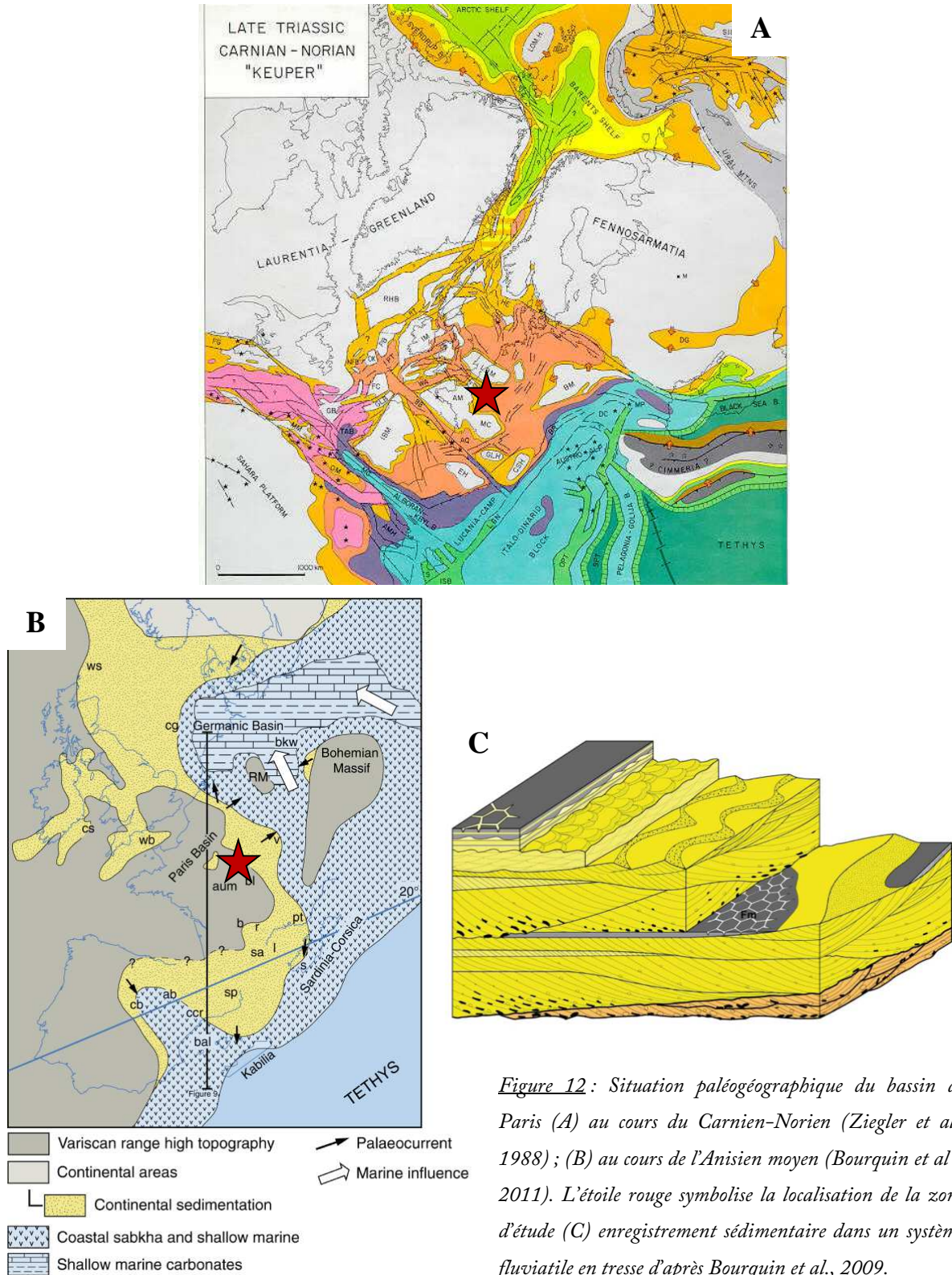


Figure 12: Situation paléogéographique du bassin de Paris (A) au cours du Carnien-Norien (Ziegler et al., 1988) ; (B) au cours de l'Anisien moyen (Bourquin et al., 2011). L'étoile rouge symbolise la localisation de la zone d'étude (C) enregistrement sédimentaire dans un système fluvio-sédimentaire en tresse d'après Bourquin et al., 2009.

A l'Hettangien

Les éléments détritiques du conglomérat de Moussy seraient apportés dans des chenaux en milieu inter-tidal. De plus la présence d'Ostracodes à test fin suggère un milieu de faible énergie. La coupe de St Saulge montre un passage latéral de faciès entre le conglomérat de Moussy et des calcaires silteux au Sud impliquant une différence de bathymétrie entre des dépôts de chenaux et des dépôts de bordure de talus en milieu plus profond (Bois, 1978).

Les accumulations de bioclastes recristallisés au sein des Lumachelles inférieur et supérieur traduisent des épisodes marins de haute énergie dans un milieu d'énergie modérée à faible. La présence de niveaux oolithiques suggère un milieu de forte énergie. Le Morvan est immergé tandis que les Vosges se soulèvent (Lefavrais-Raymond, 1966).

Au Sinémurien

La transgression est généralisée sur le Morvan et l'immersion est totale (Figure 13). Les dépôts deviennent nettement marins avec la mise en place des calcaires à Gryphées.

A la fin du Jurassique, la régression de la mer implique la fin du cycle sédimentaire affectant le bassin de Paris. Le Morvan a pu subir comme le seuil de Bourgogne, les transgressions crétacées (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).

Le Crétacé est une période charnière dans l'histoire du bassin de Paris (Figure 3, Figure 14). Il évolue en système compressif avec la création d'un synclinal suivie d'un flambage lithosphérique résultant de l'ouverture du golfe de Gascogne puis de la convergence Afrique-Eurasie (Guillocheau et al., 2000). La bordure Nord du Morvan se situe près du cœur du synclinal au cours du Crétacé inférieur. Un changement majeur de système sédimentaire s'effectue avec l'arrêt de la production carbonatée par endroit et la reprise d'un système détritique et terrigène (wealdien).

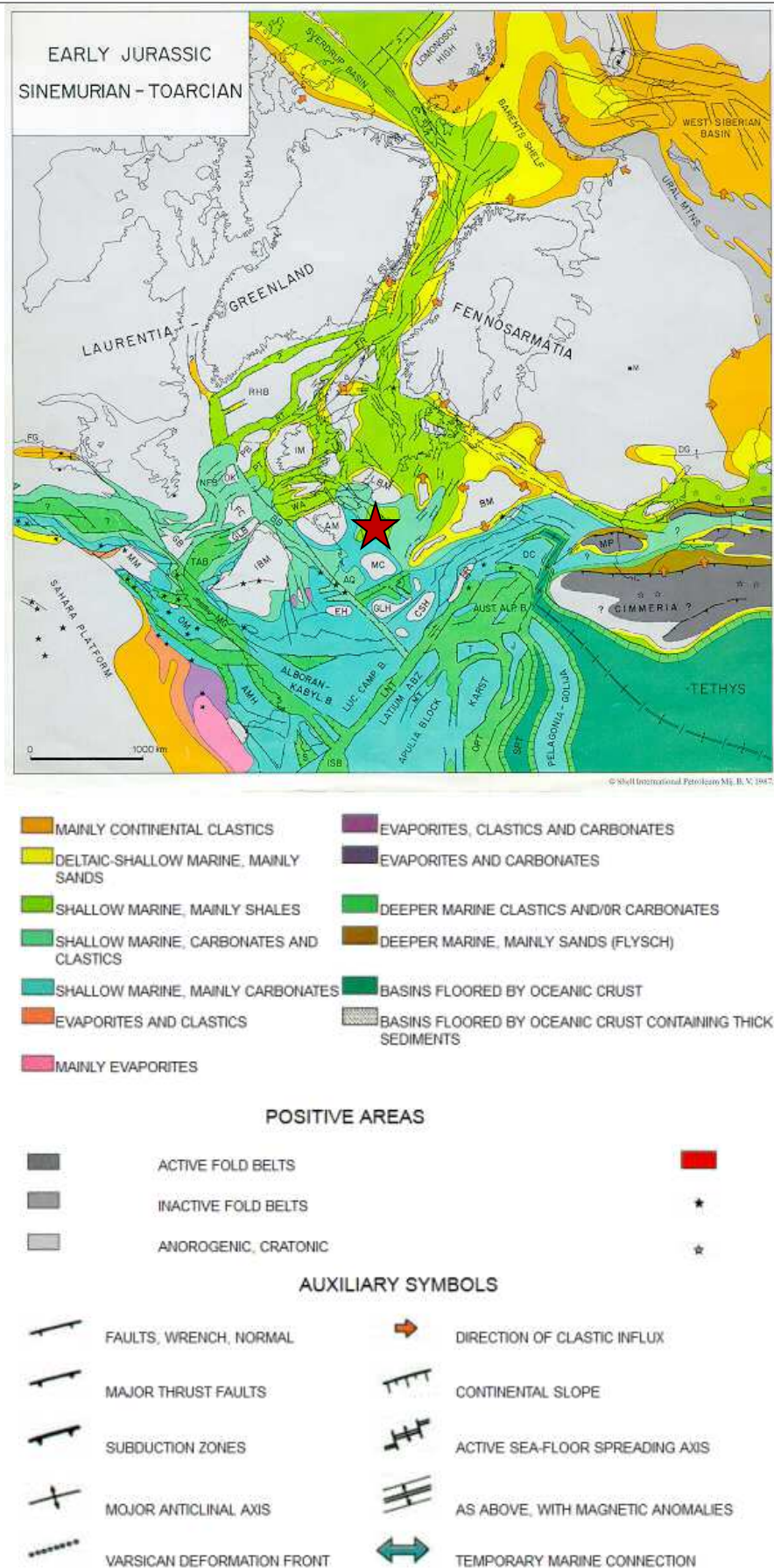


Figure 13 : Situation paléogéographique du bassin de Paris au cours du Jurassique inférieur (Ziegler et al., 1988).

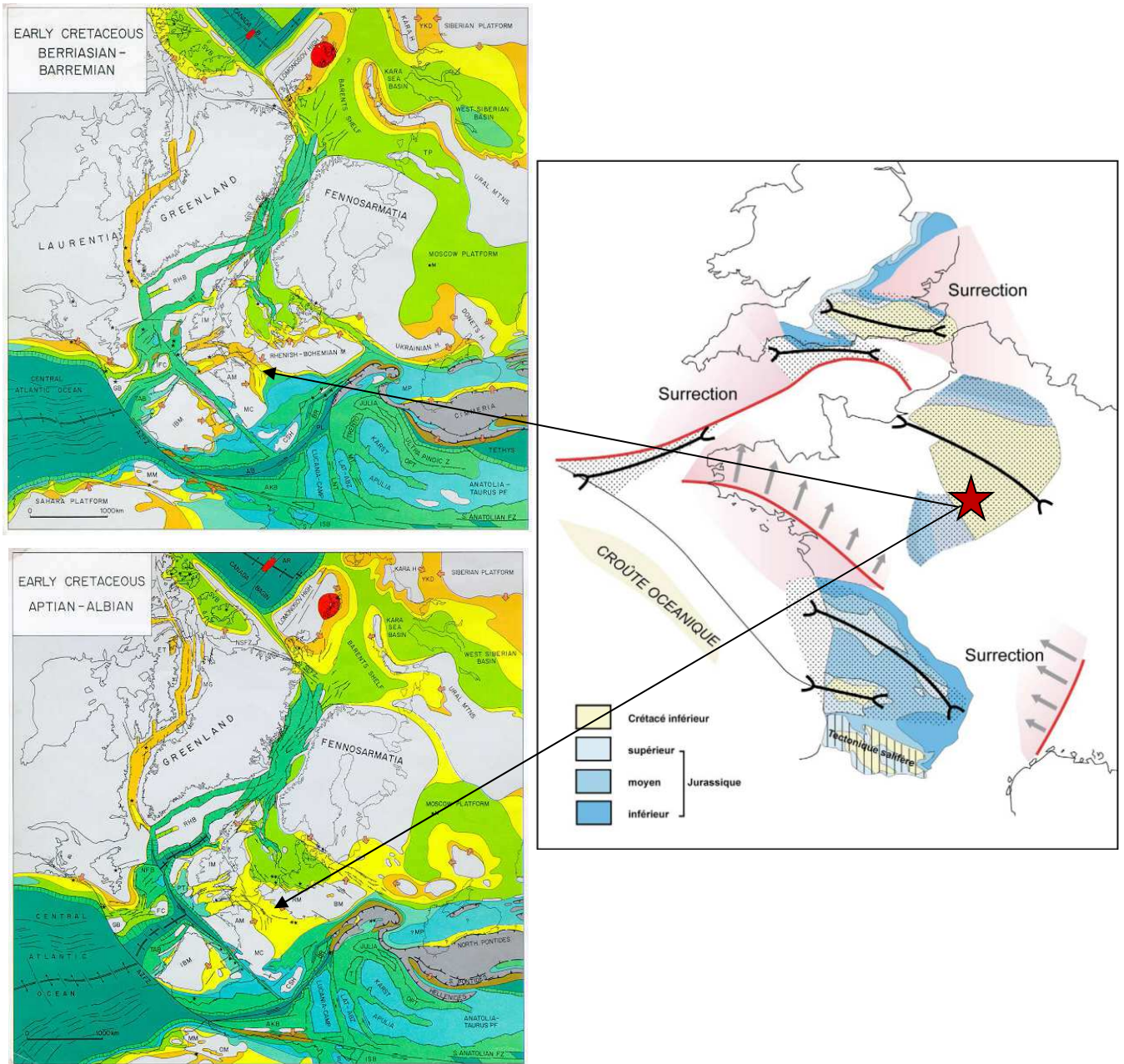


Figure 14 : Situation paléogéographique du bassin de Paris au cours du Crétacé inférieur (Ziegler et al., 1988) en relation avec les déformations des assises mésozoïques en rapport avec l'émergence du socle d'après De Wever et al. (2002). Les traits noirs représentent les cœurs des synclinaux, les zones de surrections sont en rose. L'étoile rouge localise le Morvan au Crétacé inférieur.

5. Les gisements stratiformes

Structure

Dans ce travail, quatre gisements stratiformes (Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémy, Marigny-sur-Yonne et Antully), un gisement filonien (Voltennes), deux gîtes (Saint-André-en-Terre-Plaine et Chitry-les-Mines) et une carrière ont été étudiés. L'ensemble de ces gîtes et gisements sont localisés sur la carte géologique du Morvan illustrée ci-dessous en figure 15. Leurs principales caractéristiques économiques sont présentées dans le tableau 1.

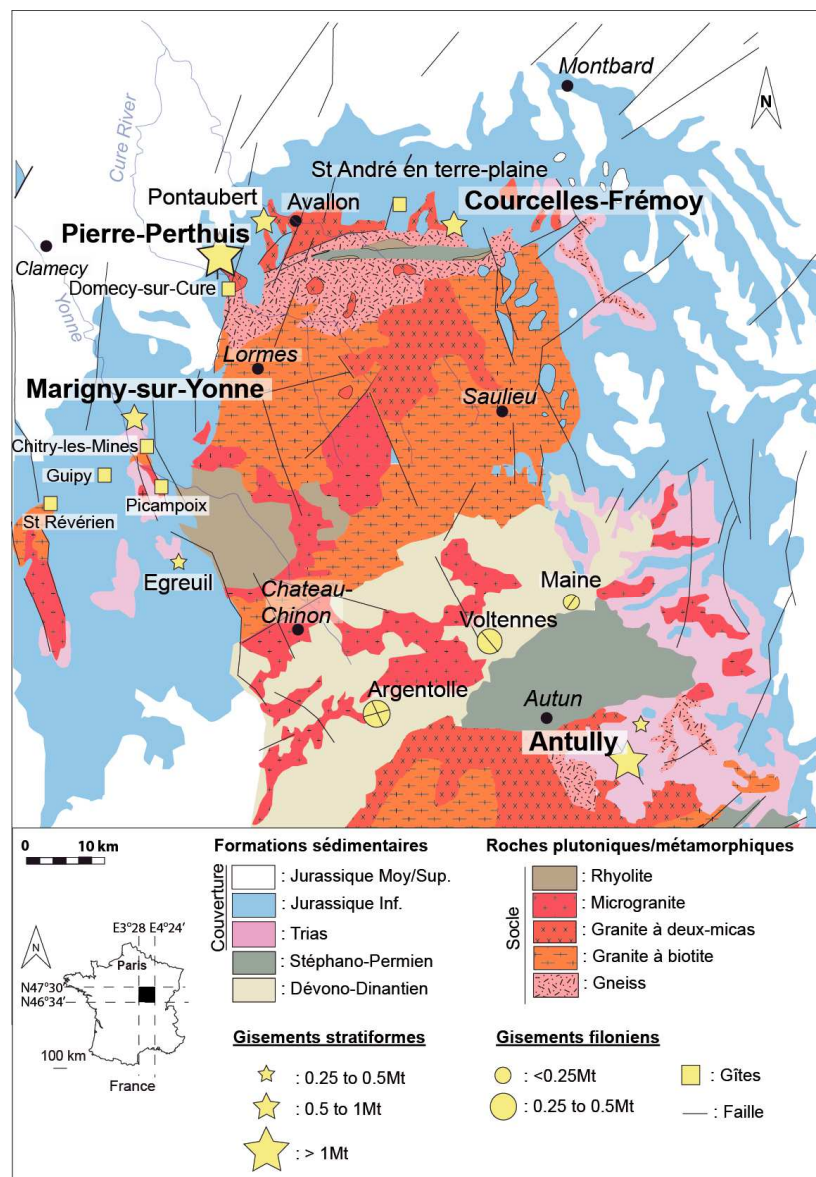


Figure 15: Carte géologique du Morvan et localisation des principaux gisements et gîtes de fluorine (modifié d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980)

Feuille géologique 1/50000	Altitude (m)	Coordonnées Lambert		Département	Gisements et gîtes	Minéraux caractéristiques	Roches encaissantes		Données économiques (production - réserves)	Superficie (ha)
		X	Y				Age	Nature		
Avallon	195	709.9	271.2	89	Pierre-Perthuis (1) Bois de l'Epenay, (2) Bois Dampierre	fluorine, barytine, quartz, calcédoine, sphalérite, galène, pyrite	Keuper?	calcaires dolomitiques silicifiés (Assise de Chitry)	(1) 1.8Mt à 38.5% CaF2 (2) 2Mt à 35% CaF2 9 à 15% BaSO4	48
Avallon	275	717	276	89	Pontaubert (Bois communaux de Pontaubert, bois des quatre coupes, bois Bouchard)	fluorine, barytine, quartz, calcédoine, sphalérite, galène, pyrite	Keuper?	calcaires dolomitiques silicifiés (Assise de Chitry)	1.7Mt à 38% CaF2 10% BaSO4	30
Quarré-les-Tombes	340	740.4	273.1	21	Courcelles-Fré moy (1) Villars Frémoy, (2) Thoste Chaumailles	fluorine, barytine, quartz, calcédoine	Hettangien	calcaires	(1) 1.6Mt à 34,6% CaF2 (2) 970000t à 39,7% CaF2 7,6 à 24,3% BaSO4	51
Quarré-les-Tombes	300	729.8	280	89	St André-en-Terre-Plaine	galène, sphalérite, barytine, fluorine, quartz, chalcopryrite, césusite	Sinemurien	calcaires et marnes	qqf tonnes Pb+Zn < 6%	
Corbigny	200	699.7	252.5	58	Chitry-les-Mines (+Chaumot)	galène, sphalérite, pyrite, quartz, cuivre gris, chalcopryrite, fluorine, barytine, calcédoine	Keuper?	calcaires dolomitiques silicifiés (Assise de Chitry)	20000t Pb+Ag	
Corbigny	240	699.5	255.7	58	Marigny-sur-Yonne	fluorine, barytine, quartz, calcédoine, galène, césusite, pyrite, pyromorphite, blende	Keuper?	calcaires dolomitiques silicifiés (Assise de Chitry)	1.6Mt à 32% CaF2	20
Château-Chinon	310	705.2	239.3	58	Egreuil	fluorine, barytine, quartz, calcédoine, galène, sphalérite, pyrite	Keuper?	calcaires dolomitiques silicifiés (Assise de Chitry)	1Mt à 40% CaF2	x10?
Prémery	250	693.9	248.1	58	Guipy	fluorine, barytine, quartz, calcédoine, galène, sphalérite, pyrite	Keuper?	calcaires dolomitiques silicifiés (Assise de Chitry)	?	
Lucenay l'Evêque	315	750.3	230.1	71	Maine	fluorine, quartz, barytine, galène, pyrite, chalcopryrite, sphalérite, covelline	Viséen	tufs rhyodacitiques	production: 873000t à 49% CaF2 réserves: 120000 à 42%	
Lucenay l'Evêque	450	740.3	227.4	71	Voltennes	fluorine, quartz, barytine, galène, pyrite, chalcopryrite	Viséen	trachytes, tufs trachytiques	production: 250000t à 60-65% CaF2 réserves: épuisées	
Autun	495	729.9	217.2	71	Argentolle	fluorine, quartz, barytine, galène, pyrite, pyromorphite, chalcopryrite	Viséen	calcaires, microgranite	production: 100000t CaF2 réserves: 150000t CaF2	
Le Creusot	470	761.1	215.4	71	Antully (Charbonnière)	fluorine, barytine, quartz, galène	Trias	grès	1.8Mt à 32% CaF2	x10?
Le Creusot	525	756	212.5	71	Antully (Marquisat)	fluorine, barytine, quartz, galène			3.5Mt à 34% CaF2	

Tableau 1: Tableau synthétique des caractéristiques géographiques, géologiques et économiques des gisements et des gîtes étudiés (ici en gras) (d'après la notice de la carte BRGM des gîtes minéraux de la France au 1/500000 ; Soulé de Lafont et Lhégu, 1980 ; Lhégu, 1978)

Les gisements de Pierre-Perthuis et d'Antully représentent les deux plus gros gisements stratiformes du Morvan avec un total d'environ 3 Mt. La localisation précise des différents panneaux minéralisés des gisements de Pierre-Perthuis, Courcelles-Fré moy, et Antully est illustrée sur les cartes géologiques ci-dessous.

Situé dans la partie nord-ouest du Morvan, le gisement de Pierre-Perthuis est délimité de part et d'autre par la faille du Bazois à l'ouest du horst morvandiau et un réseau de fractures N 20° E rejoignant la faille du Bazois vers Domecy-sur-Cure. Le socle est constitué d'un granite à deux-micas altéré et remanié sur plusieurs mètres d'épaisseur, recouvert par une couverture triasique et jurassique affleurant le long de La Cure. Le gisement est constitué de deux panneaux : 1) Bois de l'Epenay (0.23 km²) et 2) Bois Dampierre (0.25 km²) séparés par la vallée de la Cure (Figure 16). Les réserves sont

estimées à environ 1.4 Mt de fluorine (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Il existe des sources thermales appelées Fontaines Salées, à Saint-Père-sous-Vézelay, qui émergent le long d'une faille transversal NE-SW qui intersecte et décroche une importante zone faillée et broyée N-S. La température de l'eau atteint 15.2 °C et est de nature chlorurée sodique caractérisée par une forte radioactivité et l'émission de gaz rares (Risler, 1974).

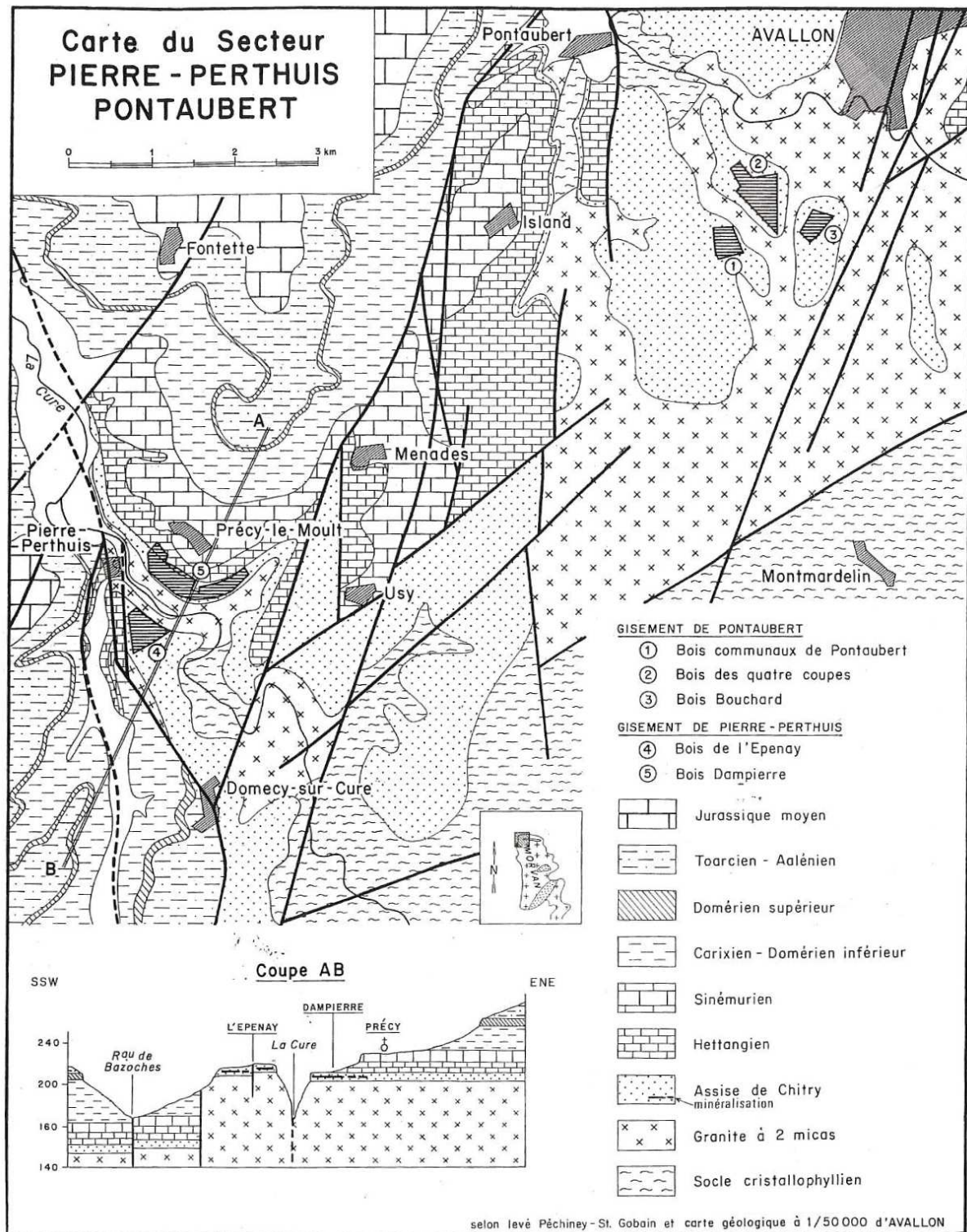


Figure 16 : Carte géologique et délimitations des panneaux économiques minéralisés (hachurés en noir) des secteurs de Pierre-Perthuis d'après Sou  de Lafont et L g , 1980 et Gourault, 1999.

Dans la partie nord-ouest du Morvan, le gisement de Marigny-sur-Yonne est caractérisé par le secteur minéralisé du Toyot, d'environ 0.5 Mt de fluorine, délimité par une fracture double de rejet d'environ 50 m, mettant en contact les tufs rhyolitiques et les gneiss chloriteux avec les calcaires marneux hettangiens (Figure 17A). Les tufs rhyolitiques proches de Montreuillon sont altérés. Le gîte de Chitry-les-Mines se localise à quelques km au sud de Marigny-sur-Yonne et est caractérisé par une accumulation de minerais de plomb-zinc, exploité à partir du 15^{ème} siècle pour la galène argentifère avec environ 30 000 tonnes de métal produit (Burnol et Lhégu, 1957). Le socle est profondément arénisé, de nature plus souvent granitique que rhyolitique. La zone particulièrement riche en minéralisations est localisée à proximité d'une faille N 15° E subverticale d'un rejet d'environ 20 mètres, mettant en contact l'Hettangien et le Sinémurien. Dans le même secteur, plus au sud, se localise la carrière de Picampoix, située près d'une faille NNO-SSE. Cette carrière est actuellement exploitée pour son microgranite, localement fracturé et recoupé de diaclases dans les zones d'arénisation. Les dépôts du Trias sont transgressifs sur le microgranite avec des variations d'épaisseurs en différents points de la carrière.

Au Nord du Morvan, le gîte de Saint-André-en-Terre-Plaine se localise sur des granulites ceinturées par des affleurements de calcaires à lumachelles. La région de St André est affectée par deux failles principales déterminant un petit horst (Lefavrais et Rouire, 1955). Il s'agit d'un gîte minéralisé de sulfures et sulfates, majoritaires sur les occurrences de fluorine.

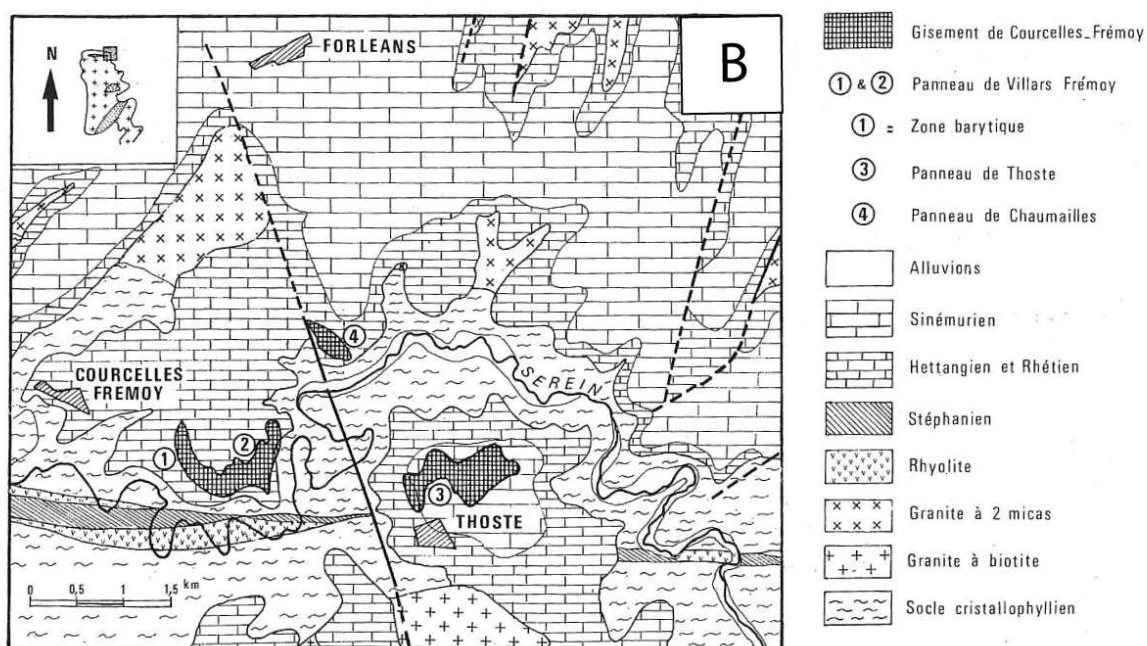
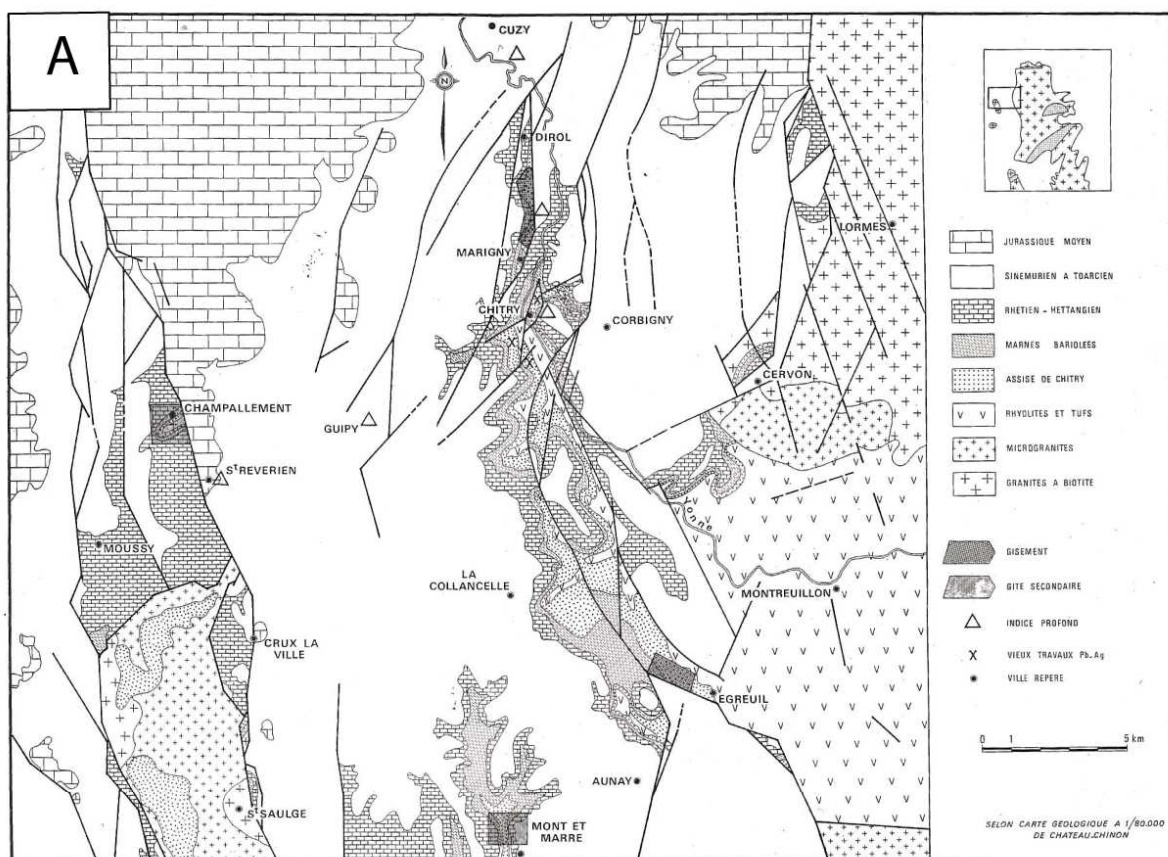


Figure 17 : Carte géologique et délimitations des panneaux économiques minéralisés (hachurés en noir) des secteurs de (A) Marigny-sur-Yonne et Chitry-les-Mines, (B) Courcelles-Fré moy, d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980 et Gourault, 1999.

Au nord-est, le gisement de Courcelles-Fré moy est constitué de deux panneaux principaux : 1) Villars-Fré moy (0.3 km²), 2) Thostes (0.2 km²) et d'un panneau annexe du bois de Chaumailles (Figure 17B). Les réserves sont estimées à environ 1Mt de fluorine (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Le gisement est localisé près d'une faille à faible rejet mais d'extension régionale d'orientation N 165° E qui sépare le panneau de Villars-Fré moy des deux autres panneaux (Figure 17B). Le gisement est encaissé dans la vallée du Serein qui entaille les formations cristallophylliennes du massif de Chastellux. Le socle, moins altéré que les leucogranites de Pierre-Perthuis, est directement surmonté par les formations bioclastiques hettangiennes et sinémuriennes. La coupe de la tranchée de la Ligne à Grande Vitesse (LGV) située sur la zone du gisement de Courcelles-Fré moy présente la succession des formations sédimentaires minéralisées en fluorine et barytine (Figure 18).

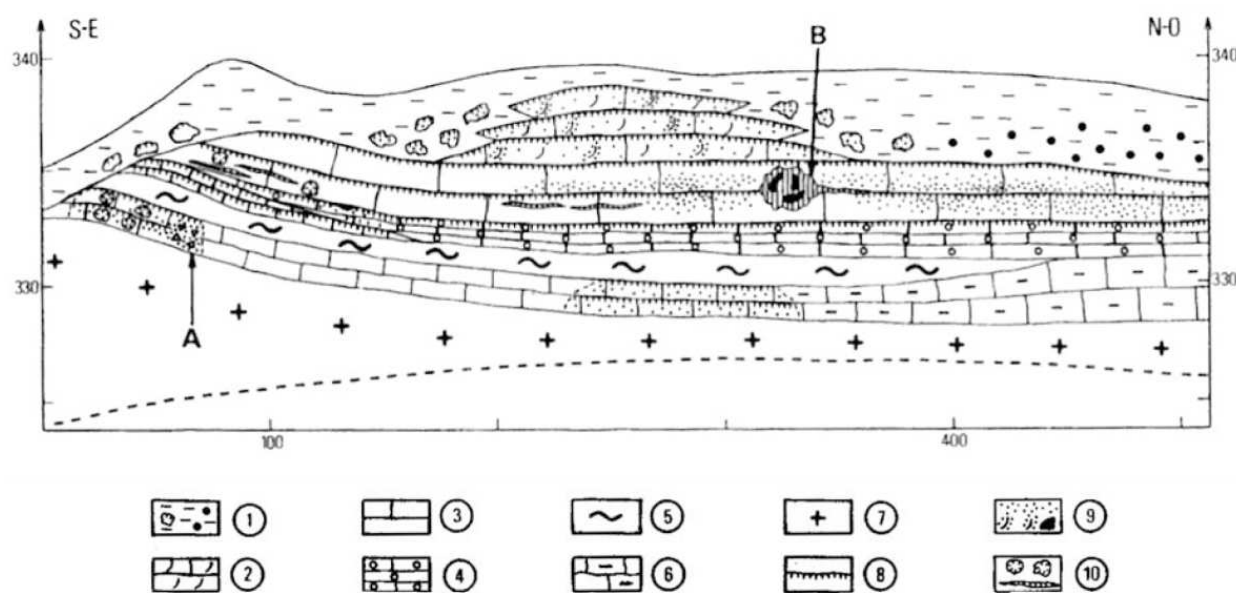


Figure 18: Coupe géologique de la tranchée du TGV de la vallée du Serein (SE) vers Courcelles-Fré moy (NO) d'après Boirat, 1980. (1) formations argileuses superficielles avec localement des pisolites ferrugineux ou des blocs de calcaire silicifié renfermant parfois de la barytine ; (2) calcaire à gryphées (Sinémurien inférieur) ; (3) calcarénites (Hettangien) ; (4) calcaire ferrugineux (Hettangien) passant au SE à un calcaire massif ; (5) niveau argilo-marneux (Hettangien) ; (6) calcaire lumachellique gris-bleu, avec intercalations marneuses vers le NO ; (7) socle ; (8) silicifications ; (9) barytine en gerbes disséminées en remplissage de cavités de dissolution massive ; (10) fluorine en géodes ou en filonnets ; (A) brèche d'effondrement à éléments de calcaire silicifié et à ciment barytique ; (B) cavité de dissolution à remplissage minéralisé.

Au sud-est d'Autun, le gisement d'Antully est constitué de deux panneaux minéralisés : 1) Le Marquisat (0.3 km²) avec environ 1.2 Mt de fluorine et 2) la Charbonnière (0.3 km²) avec environ 0.4 Mt de fluorine (Figure 19, Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). L'étude structurale montre que le Trias repose quasi horizontalement sur un socle aplani, avec la présence de quelques fractures d'orientation N 150-170°E ou N 45°E.

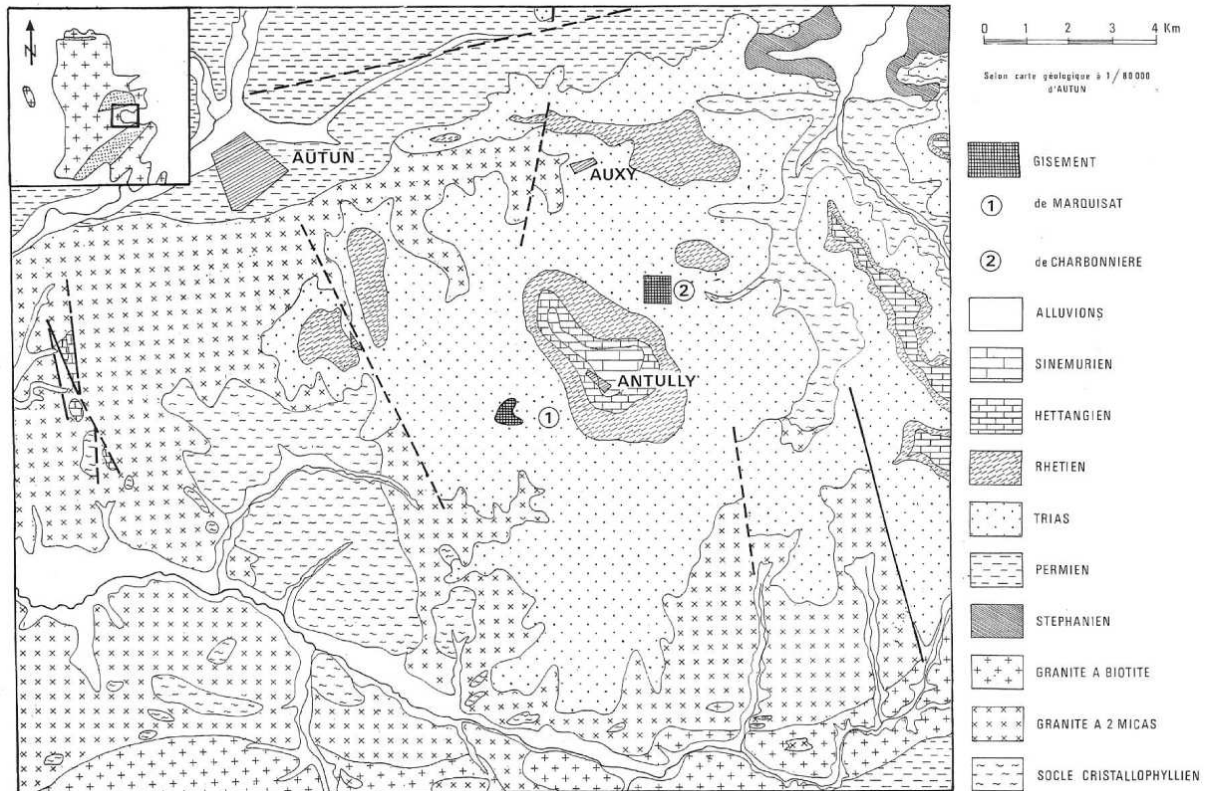


Figure 19 : Carte géologique et délimitations des panneaux économiques minéralisés (hachurés en noir) des secteurs d'Antully d'après Soulé de Lafont et Lhégu, 1980 et Gourault, 1999.

Paragenèse

Concernant le gisement de type filonien de Voltennes, il fut étudié en détail par Joseph (1974) et Jébrak (1984). Le gisement est localisé à 14 km au nord-ouest d'Autun et est composé de sept filons principaux orientés N-NW S-SE avec un pendage de 80° vers l'est. Il appartient au faisceau synclinal dévono-dinantien au sein de la formation volcano-sédimentaire. Il a produit environ 160 000 t de fluorine et les réserves sont considérées comme épuisées. Contrairement aux autres gisements, la paragenèse de Voltennes ne sera pas détaillée par la suite, et sera donc présentée dans ce paragraphe, basée sur les études antérieures de Joseph (1974). Il existe deux stades de formations : 1) un stade précoce et 2) un stade tardif. Le stade précoce est caractérisé par du quartz strié associé à une zone rubanée constituée de fluorine violette et de feldspath potassique (adulaire) puis de quartz blanc et de fluorine verte. Le stade tardif est caractérisé par du quartz rouille associé à de la fluorine jaune à sulfures (pyrite, chalcoppyrite, sphalérite, galène, hématite) puis à de la barytine à sulfures et quartz. La présence d'argile identifiée comme de la kaolinite est également décrite à la fin de ce stade tardif.

Les études antérieures de Bois (1978), Nigon (1988) et Boirat (1980) sur les gisements stratiformes de la bordure ouest et nord du Morvan décrivent certaines paragenèses minérales, notamment celle de Marigny-sur-Yonne, Chitry-les-Mines et de Courcelles-Fré moy. Les différentes observations montrent une étroite relation entre les silicifications et les minéralisations de fluorine.

Selon Bois (1978), les premières phases de silicification sont composées de calcédoine, de quartz en peigne et de quartz cryptocristallin, précédant les phases de fluorine. La sphalérite est le premier sulfure à précipiter en association avec le quartz cryptocristallin et microcristallin, suivie des minéralisations de fluorine. La galène, la pyrite et la marcassite apparaissent ensuite précédant la mise en place d'une phase de quartz grenu. La barytine est le dernier minéral à précipiter.

Selon Nigon (1988), la première phase à minéraliser est celle de la fluorine épigénique 1, automorphe riche en inclusions de carbonates associée à la sphalérite. La seconde phase est caractérisée par une phase de dissolution/recristallisation avec la mise en place de la fluorine 2 associée à du quartz microgrenu, de la barytine, et des sulfures. Lorsque la fluorine est absente, les phases de silice fibreuse, quartz en peigne, barytine et sphalérite sont observées. La troisième phase se distingue par une phase de dissolution et de remplissage de microcavités et de fissures par la fluorine limpide 3 associée au quartz grenu et de la pyrite. La dernière phase est caractérisée par une phase de fracturation et de remplissage sans dissolution par la fluorine 4 et le quartz microgrenu.

A Courcelles-Fré moy, un épisode précoce de silicification à quartz sombre à grain fin affectant les oolites et une partie du ciment est suggéré (Boirat, 1980). La fluorine précipite à la suite associée à la barytine avec plusieurs formes de minéralisations : 1) des filonnets métriques horizontaux de fluorine jaune, 2) des cristaux automorphes pluri-millimétriques de fluorine jaune tapissant les parois de cavités géodiques, 3) de la barytine en gerbes et 4) des minéralisations massives de fluorine et de barytine en remplissage d'une cavité de dissolution (Figure 18, Boirat, 1980). A l'intérieur de cette cavité est observé des cristaux de fluorine automorphes mâclés millimétriques, suivi de cristaux de fluorine jaune en colonne coiffés par de la barytine rose et blanche. Le calcaire à Gryphées très silicifié est formé de remplissages de cavités ou de vides laissés par la dissolution de coquilles de bivalves. Ce remplissage est constitué de fluorine, de barytine et de galène (Boirat, 1980).

6. Modèle de mise en place des minéralisations du Morvan

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la mise en place des minéralisations stratiformes de fluorine dans le Morvan.

Un premier modèle (Figure 20) évoque l'influence d'eaux météoriques au niveau du Massif de Morvan qui s'infiltrant à travers le socle (Nigon, 1988). Les eaux sont réchauffées en profondeur (100°C), se minéralisent puis remontent à travers les fractures paléozoïques NE-SW et N-S et au sein de la dolomie triasique. Ce modèle évoque un lien génétique entre les filons de socle et les gisements stratiformes de la bordure du Morvan. Le stock de fluor provient du socle cristallin (800 à 1000 ppm, Nigon, 1988). Une charge hydraulique est évoquée en rapport avec les activités tectoniques liasique en distension avec la réactivation des failles paléozoïques. La fluorine se dépose par refroidissement dans un piège carbonaté à limites imperméables (Nigon, 1988). La mer liasique est présente lors de la mise en place des minéralisations. Il est également proposé que la fluorine précipite lors de la rencontre des eaux marines, expliquant les fortes salinités, avec des eaux hydrothermales issues des apports continentaux.

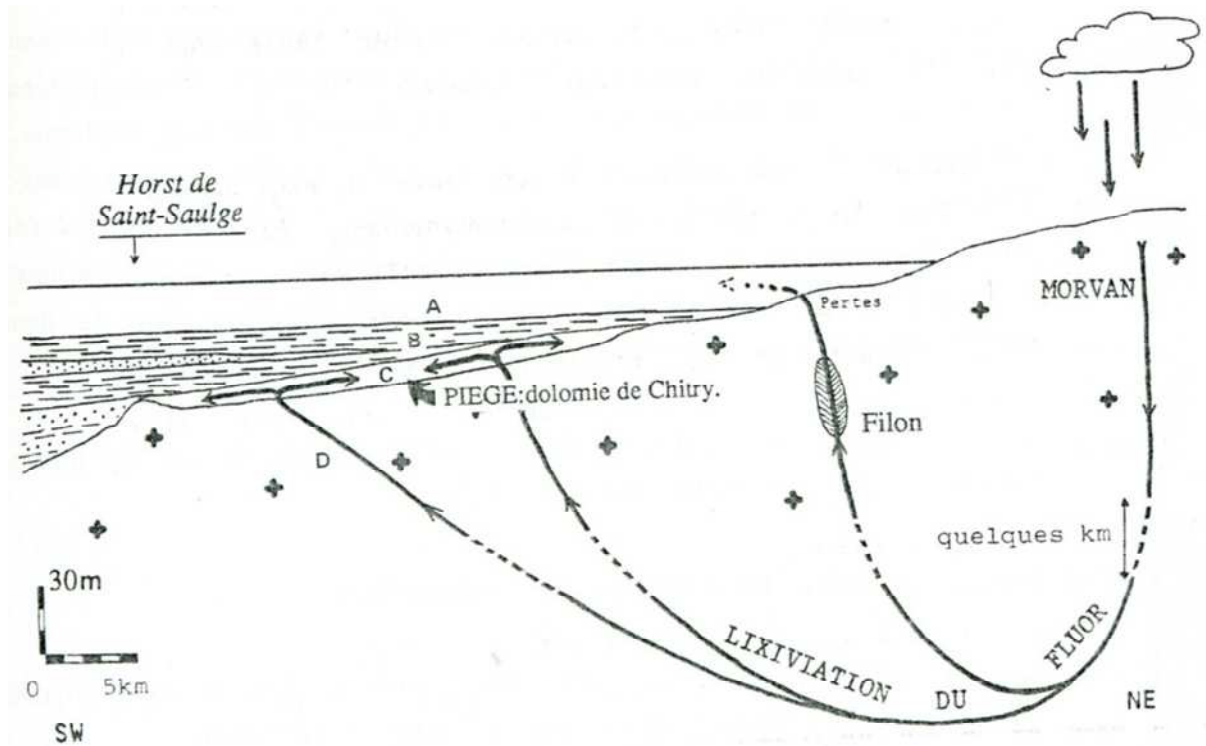


Figure 20: Modèle de dépôt des minéralisations de fluorine au cours du Lias, impliquant des apports d'eaux continentales et des apports de fluor du socle cristallin d'après Nigon (1988).

Un second modèle (Figure 21) suggère l'influence des eaux de formation des argiles triasiques du bassin de Paris (Nigon, 1988). Des surpressions dues à la compaction des argiles et l'activité tectonique liasique en distension provoquent l'expulsion de fluides. Le stock de fluor provient des argiles bariolées (1000 à 2000 ppm) et des évaporites du Keuper du bassin de Paris (Nigon, 1988). La mer liasique est présente lors de la mise en place des minéralisations.

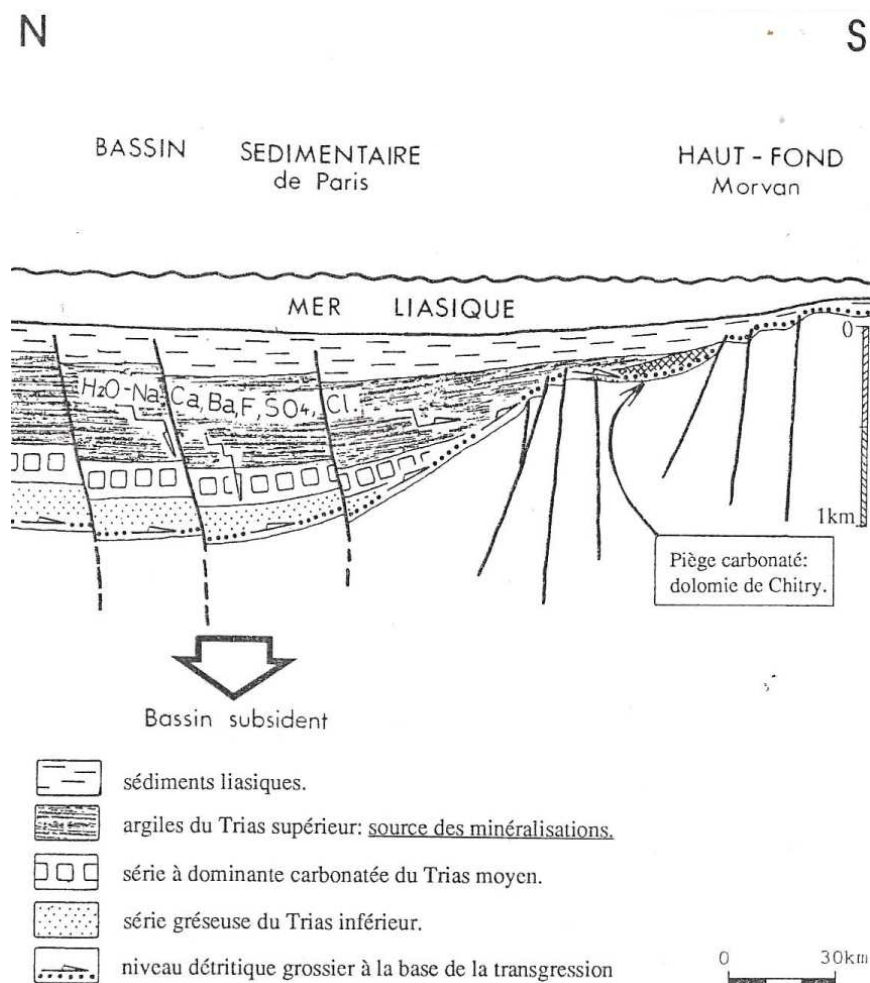


Figure 21 : Modèle de dépôt des minéralisations de fluorine au cours du Lias, impliquant l'expulsion des eaux de formations des argiles triasiques riche en fluor d'après Nigon (1988).

Plusieurs remarques et problèmes concernant ces précédents modèles peuvent être relevés:

Premier modèle - Aucune étude géochronologique n'a prouvé de lien génétique entre les minéralisations filoniennes et stratiformes. Seuls les filons de fluorine ont été datés par la méthode K-Ar (Joseph, 1973).

- Aucun bilan de masse n'a été effectué sur les minéraux constituant du socle (biotite, apatite, muscovite etc) permettant d'attribuer une seule source du fluor exclusivement granitique ou volcanique.

- Les granites en tant que source des éléments ont été suggérés à partir du plomb très radiogénique dans la galène, pouvant également provenir d'une source détritique du Trias du bassin de Paris, comme le suggère par ailleurs Nigon (1988). La fluorine des filons a été déposée par des fluides provenant du socle, ayant un lien évident avec la fracturation (Jébrak, 1985, Valette, 1983), et le lien génétique établi entre filon et stratiforme implique nécessairement des fluides de socle pour les minéralisations stratiformes. Les températures de 100°C obtenues à partir des analyses des inclusions fluides dans la fluorine suggèrent la présence de fluides hydrothermaux, sans que ces températures soient mises en relation avec les températures des encaissants induites par la diagenèse d'enfouissement des sédiments à l'époque du Lias. Des fortes teneurs en lithium (jusqu'à 360 ppm) analysées au sein des zones silicifiées de l'Assise de Chitry ont également laissé penser à des circulations fluides d'origine profonde (Nigon, 1988).

- L'origine continentale des eaux est supportée par l'hypothèse communément admise d'une origine continentale profonde pour la formation des gisements filoniens du domaine varisque (Jébrak, 1985) et par un lien avec la fracturation régionale du Morvan. Aucune étude des isotopes stables de l'oxygène sur les phases de quartz ou de barytine n'a été effectuée pour valider cette hypothèse.

- Les salinités élevées des fluides sont justifiées par la présence de saumures d'origine marine liée à la présence de la mer au cours du Lias (Nigon, 1988). Aucune donnée géochimique n'indique l'influence directe d'eaux de mer pour les minéralisations de fluorine.
- Le moteur de mise en circulation des fluides évoqué dans ce modèle est le gradient hydraulique qui aurait été induit par une pente de 1% au niveau des bordures du bassin de Paris au cours du Lias (Nigon, 1988). Cette hypothèse est inspirée de travaux effectués sur les gisements de type Mississippi Valley Type du Missouri (Sharp, 1978). Il n'y a pas de surrection importante au cours du Lias dans le bassin de Paris. Un gradient géothermique anormalement élevé est également suggéré au cours de la subsidence tectonique au Lias (Nigon, 1988).
- Les spectres de terres rares relativement homogènes obtenus sur les cristaux de fluorine ont laissé suggérer à l'auteur l'absence de mélange de fluide avec la présence d'une seule source et d'un seul processus de dépôt par refroidissement inspiré par Richardson et Holland (1979a).

Deuxième modèle – Dans le cas de ce modèle, les minéralisations se mettent en place sous quelques centaines de mètres de sédiments. La subsidence et l'accumulation de sédiments semble difficilement suffisante à expliquer l'expulsion des eaux de formations des marnes bariolées triasiques.

- Les températures de 100°C sont en désaccord avec la température des sédiments du bassin de Paris au Lias. A partir d'un gradient thermique normal de 30°C/km, d'une température de surface de 20°C et d'une épaisseur de sédiment de 100-200 m, la température atteinte devrait être autour de 25°C. L'étude du forage profond de Sancerre a montré des températures d'eaux à 35°C dans les grès du Trias à 835 m de profondeur (Benédetti et Boulègue 1987).
- Une seule source de fluide est évoquée là encore, avec l'hypothèse selon laquelle la quantité de fluide expulsée des formations argileuses est suffisante à la formation de minéralisations économiques de fluorine dans le bassin. Bethke (1986) montre que les fluides de compaction circulent à moins de 2

mm/an pour le bassin de l'Illinois pour des faibles vitesses d'enfouissement, rendant impossible la précipitation de tonnage important.

Pour les deux modèles syn-génétiques précédents, l'argument fort de l'époque en faveur d'un âge liasique des minéralisations est la découverte de galets silicifiés remaniés, attribués au silicifié du Trias de l'Assise de Chitry, au sein du Conglomérat de Moussy d'âge hettangien (Bois, 1978). La relation étroite entre silice et fluorine a été un argument de plus pour proposer un âge anté-Hettangien (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980).

Un troisième modèle (Figure 22) est suggéré pour la mise en place du gisement F-Ba de Chaillac, localisé à la limite de l'ouest du Massif Central et du sud-ouest du bassin de Paris. La venue d'un fluide hydrothermal profond riche en Ba, F, et Fe entrant en ébullition vers 1.6 km de profondeur est évoquée (Sizaret, 2006). Ce phénomène provoquerait la production d'une phase vapeur et d'une phase de saumure résiduelle à l'origine de deux générations de fluorine. Ce modèle est suggéré pour expliquer la succession d'un fluide chaud peu salé à une saumure froide salée (Sizaret, 2006).

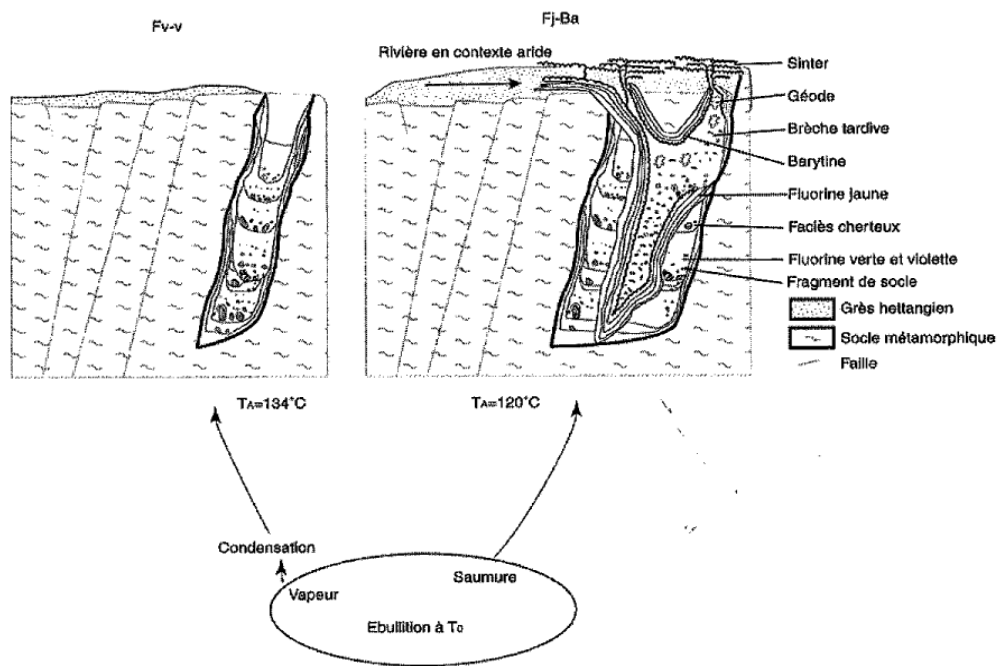


Figure 22 : Modèle d'ébullition à l'origine des minéralisations de fluorine à Chaillac, explicitant la relation génétique entre les filons de fluorine et les minéralisations stratiformes de fluorine dans les sédiments, d'après Sizaret (2006).

L'ensemble de ces modèles suggère un modèle de dépôt syn-génétique liasique, quasi contemporain de l'âge des roches hôtes (Trias-Hettangien-Sinemurien) de la minéralisation.

Au Nord-Ouest du Massif Central, Boiron et al. (2002) proposent un modèle de dépôt au cours du Jurassique supérieur/Crétacé inférieur (Figure 23) pour expliquer la mise en place des minéralisations F, Ba, Pb, Zn, U à l'interface socle-couverture avec la migration latérale de saumures le long de la discontinuité socle/couverture associée à des zones de mélanges des fluides au niveau des failles. L'expulsion des saumures primaires et secondaires piégées dans le bassin et des recharges d'eaux continentales au niveau des massifs émergés sont évoquées. Deux types de fluides de composition différente sont donc impliqués avec la présence de fluides dilués et des saumures résultant de l'évaporation de l'eau de mer et expulsées au cours des périodes de compaction et d'extension reliées à des événements géodynamiques à plus grande échelle (Cathelineau et al., 2011).

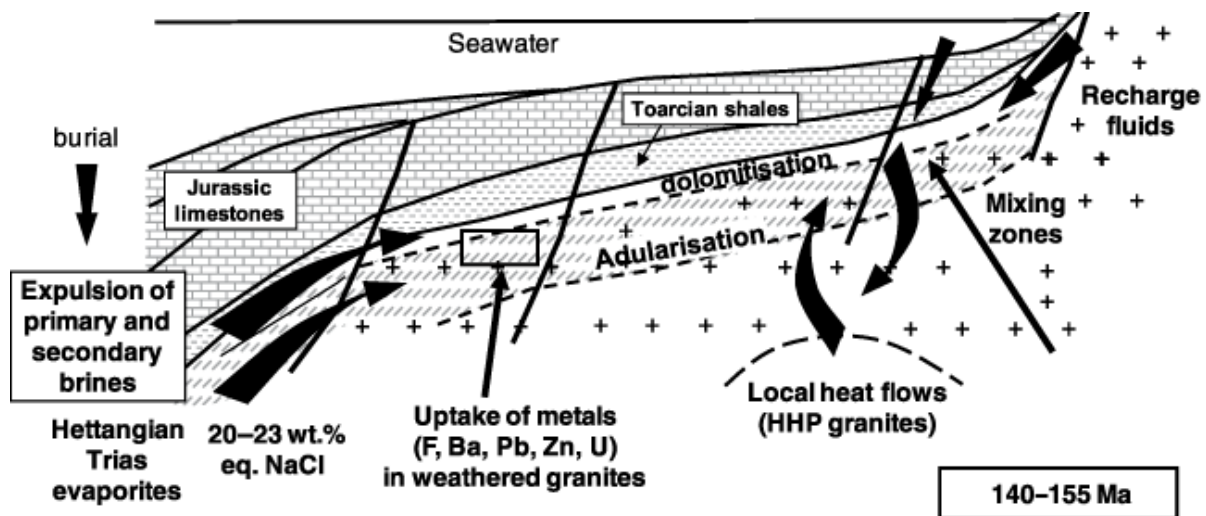


Figure 23 : Modèle des circulations fluides à l'origine des minéralisations de type F, Ba, Pb, Zn, U à l'interface socle/couverture au Nord-Ouest du Massif Central d'après Boiron et al. (2002).

Plusieurs modèles sont ainsi suggérés pour expliquer la genèse des minéralisations stratiformes de fluorine piégées dans des niveaux sédimentaires, relativement proches du socle. La disparité des modèles proposés est le résultat de lacunes chronologiques, et plus particulièrement l'absence d'âge absolu obtenu directement sur les minéraux rencontrés dans les sédiments. La difficulté est d'identifier un minéral facilement datable par datation absolue dans la paragenèse minérale des gisements stratiformes. Dans les années 80, il était plus aisé de travailler sur les minéralisations filoniennes de socle, déjà contrainte d'un point de vue géométrie et structure. Dans les filons minéralisés du Massif Central, des minéraux rapidement datables, souvent associés aux minéralisations F-Ba, tels les feldspaths potassiques (adulaire) ou les argiles (illites) ont été la cible des premières datations K-Ar. Dans le Morvan, Joseph (1973) publie les premiers âges K-Ar sur adulaire pour le gisement filonien de Voltennes avec des âges à 195-216 Ma tandis que Baubron et al. (1980) proposent des âges K-Ar sur adulaire à 170-175 Ma. A partir de ces premiers âges obtenus pour les gisements filoniens ajoutés à certains aspects sédimentologiques et paléogéographiques, l'élaboration d'un modèle métallogénique syn-sédimentaire liasique pour l'ensemble des minéralisations stratiformes de fluorine dans les formations sédimentaires du Trias et du Lias, a été proposé par Soulé de Lafont et Lhégu, (1980), suggérant ainsi un lien génétique entre les gisements de type filonien et stratiforme de la région.

Cependant, aucune étude géochronologique consacrée aux gisements stratiformes de fluorine n'a confirmé ou infirmé cette dernière hypothèse. Le prochain chapitre exposera de nouveaux résultats consacrés à l'âge de ces minéralisations stratiformes de fluorine, apportant une contrainte préliminaire majeure et indispensable à ce travail pour l'interprétation de la genèse des gisements.

Chapitre 2

Age des minéralisations

« Quand il se présente à la culture scientifique, l'esprit n'est jamais jeune. Il est même très vieux, car il a l'âge de ses préjugés. »

Bachelard, La Formation de l'esprit scientifique, 1938.

Chapitre 2 : Age des minéralisations

La datation des minéralisations est un pré-requis indispensable en métallogénie. Elle permet un calage temporel des événements minéralisateurs liés à des circulations fluides au sein de l'histoire diagénétique complexe d'un bassin sédimentaire. L'interprétation et la compréhension des mécanismes de formation des gisements sont dépendantes de l'âge de mise en place des minéralisations. La connaissance de cet âge peut également fortement contraindre les perspectives de prospections des mêmes minéralisations ou d'autres chronologiquement associées. Par conséquent les premiers résultats exposés dans ce manuscrit concerneront l'âge de mise en place des minéralisations de fluorine de Pierre-Perthuis déterminé par la méthode Sm-Nd. Ces résultats seront présentés sous la forme d'un article intégré au sein de ce chapitre. Les résultats Sm-Nd obtenus sur les cristaux de fluorine des autres gisements stratiformes seront discutés à la suite de cet article.

1. Datation Sm-Nd des cristaux de fluorine du gisement de Pierre-Perthuis

ARTICLE 1 – Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit

LETTER

Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit

Morgane Gigoux^{1,2} · Guillaume Delpech¹ · Catherine Guerrot² · Maurice Pagel¹ · Thierry Augé² · Philippe Négrel² · Benjamin Brigaud¹

Received: 22 October 2014 / Accepted: 22 April 2015 / Published online: 3 May 2015
 © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract World-class stratabound fluorite deposits are spatially associated with the basement/sediment unconformity of the intracratonic Paris Basin and the Morvan Massif in Burgundy (France). The reserves are estimated to be about 5.5 Mt of fluorite within six fluorite deposits. In this study, we aim to determine the age of the major fluorite mineralization event of the Pierre-Perthuis deposit (1.4 Mt fluorite) by a combined study of the paragenetic mineral sequence and Sm-Nd dating on fluorite crystals. Fluorite occurs as isolated cubes or filling geodes in a Triassic, silicified, dolomitic formation. Three fluorite stages associated with sphalerite, pyrite, galena, barite, and quartz have been distinguished using optical, cathodoluminescence, and scanning electron microscopes. Seven crystals of the geodic fluorite stage were analyzed for their rare earth element (REE) contents and their $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic compositions. The normalized REE distribution displays homogeneous bell-shaped patterns for all the geodic fluorite samples with a Mid-REE enrichment over the Light-REE and Heavy-REE. The $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ varies from 0.3108 to 0.5504 and the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ from 0.512313 to 0.512518. A six-point Sm-Nd isochron defines an age of 130 ± 15 Ma (initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512054$, MSWD=0.21). This Sm-Nd isochron provides the first age for the stratabound fluorite

sediment-hosted deposit, related to an unconformity in the Paris Basin, and highlights a major Early Cretaceous fluid circulation event mainly above the basement/sediment unconformity during a flexural deformation of the Paris Basin, which relates to the rifting of the Bay of Biscay and the formation of the Ligurian Sea in the Western Europe domain.

Keywords Stratabound fluorite deposits · Paragenesis · Sm-Nd dating · Paris Basin · Morvan · Pierre-Perthuis

Introduction

Fluid circulation in sedimentary basins is generally related to geodynamic events that induce high fluid/rock ratios which result in mineral dissolution, cementation, or replacement (Leach et al. 2001; Cathelineau et al. 2012). These diagenetic events control the creation and destruction in porosity-permeability and thus control the reservoir properties for storing oil and gas or F, Ba, Pb, Zn, or U-rich minerals. Although identifying and dating such geodynamic events present important technical challenges, they provide essential scientific data for natural resources modeling. Low radioactive element contents often make it difficult to date common minerals in sedimentary basins such as calcite (Brannon et al. 1996). However, various methods have been used successfully on different minerals to date fluid migration in sedimentary basins such as the K-Ar or Ar-Ar methods on adularia (Mark et al. 2005; Cathelineau et al. 2012), Rb-Sr on sphalerite (Nakai et al. 1993), K-Ar on clay minerals (Clauer et al. 1996), and the Sm-Nd method on fluorite crystals (Chesley et al. 1994). Fluorite mineralization related to fluid flow events are present in minor proportions in numerous clastic and carbonate rocks (Brigaud et al. 2009; Carpentier et al. 2014), providing a

Editorial handling: F. Melcher and G. Beaudoin

✉ Morgane Gigoux
 morgane.gigoux@u-psud.fr

¹ Université Paris-Sud, UMR CNRS/UPS Géosciences Paris Sud (GEOPS), Bât. 504, 91405 Orsay, France

² BRGM, 3 Avenue Claude-Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France

valuable way of constraining the age of mineralizing fluid migration in sedimentary basins. The ability to date diagenetic events is critical to our understanding of the connection between fluid flow and regional or global geodynamic and/or geologic events, which is an essential pre-requisite to build robust genetic models for hydrocarbon migration or ore deposition. The lack of reliable age constraints is a major obstacle in the understanding of the genesis of sediment-hosted fluorite deposits, which form mineralized stratabound bodies at the basement/sediment unconformity of basins or are hosted in marine carbonates with lead and zinc as in Mississippi Valley Type deposits. Major fluid circulation events at the basement/sediment interface can give rise to large concentrations of chemical elements such as F, Ba, Pb, Zn, and U (Boiron et al. 2010). Despite the wide variety of methods used to date ore deposits with high fluorite contents, very few well-defined ages have been obtained. There have been many attempts to constrain the age of fluorite deposits in carbonatite and skarn rocks (Bühn et al. 2003; Bulnaev 2006; Xiang et al. 2010; Levresse et al. 2011) and in vein deposits associated with barite and sulfide stages (Galindo et al. 1994; Meyer et al. 2000; Kinnaird et al. 2004; Alm et al. 2005; Pi et al. 2005; Piqué et al. 2008; Cheilletz et al. 2010; Dill et al. 2011), but very few studies have successfully dated stratabound sediment-hosted fluorite deposits at a basement/sediment unconformity, Mississippi Valley Type (MVT) deposits or in magmatic deposits (Chesley et al. 1994; Sanchez et al. 2010; Graupner et al. 2015). Chesley et al. (1994) dated the high grade Illinois-Kentucky fluorspar district, where fluorite deposits are hosted by Late Mississippian marine carbonates within the Illinois basin and they suggest a link between large-scale brine infiltration and major plate tectonic events. Concerning fluorite sedimentary deposits at the basement/sediment unconformity, Sanchez et al. (2010) dated the Asturian fluorite mineralization in veins and stratabound bodies in highly silicified Permo-Triassic conglomerates or carbonates unconformably overlying Carboniferous limestones or Devonian sandstones or limestones. They link hydrothermal events in the Iberian Peninsula and Western Europe to the pre-rift or rift-related thermal events prior to/or contemporaneous with, the opening of the Atlantic Ocean during the Jurassic (Sanchez et al. 2010). The stratabound fluorite deposits hosted in Cretaceous carbonate rocks scattered throughout Mexico, which are comparable to MVT deposits (González-Partida et al. 2003; González-Sánchez et al. 2009), were dated using the (U-Th)/He isotopic system (Pi et al. 2005), but the validity of this method of dating is still debated (Tritlla and Levresse 2006).

In France, stratabound fluorite deposits occur at the unconformity between the basement and the Triassic or Liassic sediments of the Paris Basin around the Morvan massif. These deposits form world-class fluorite deposits with reserves estimated at about 5.5 Mt of fluorite from six deposits (Soulé de

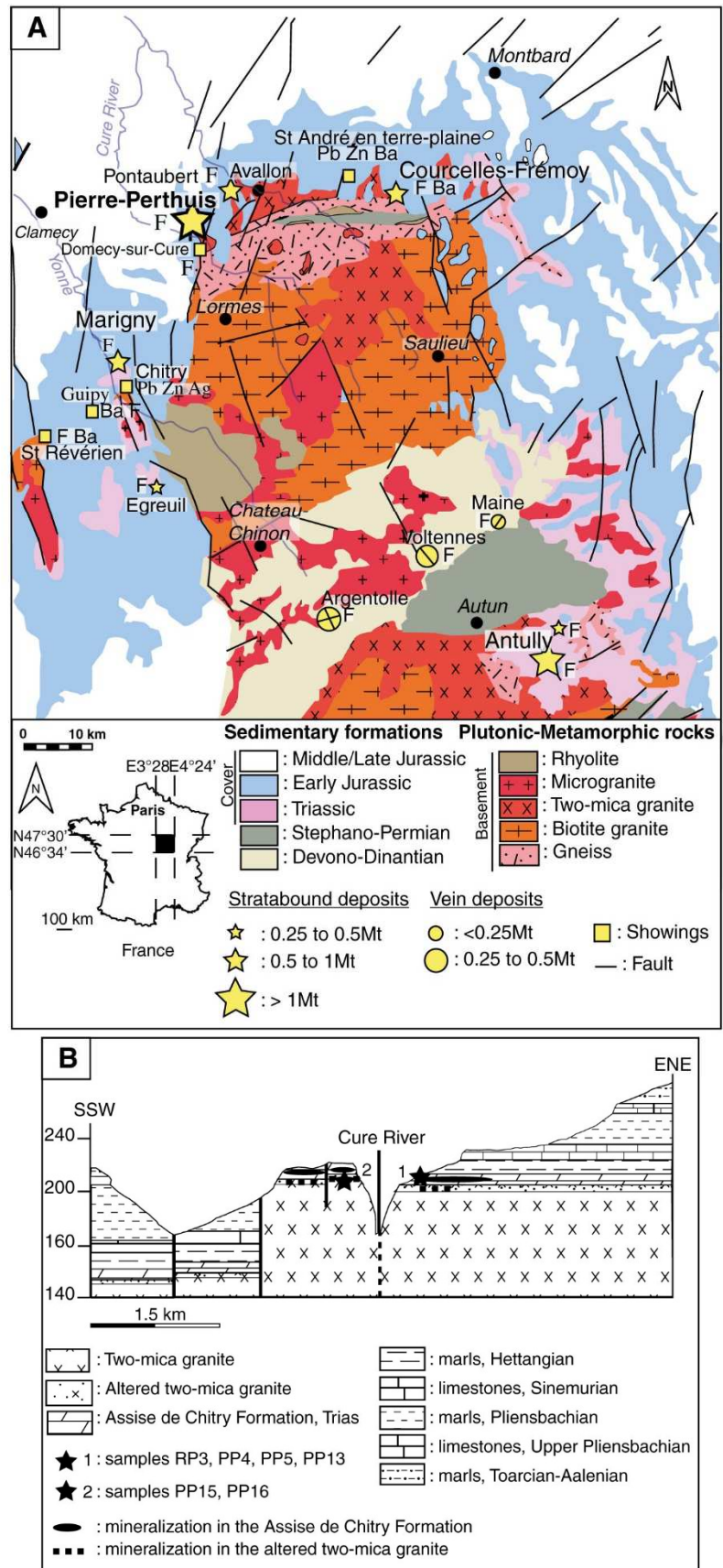
Lafont and Lhégu 1980). No age constraint is available for these stratabound fluorite mineralizations. More recent investigations in the Central Massif and Poitou areas have shown that some of the vein fluorite deposits or barite and fluorite showings at the basement/sediment unconformity are probably related to fluid events that occurred significantly later than the Liassic period, during the Late Jurassic (146–156 Ma; Cathelineau et al. 2012) at the basement/sediment interface in the Poitou area or during the Mid-Cretaceous (111 ± 13 Ma; Munoz et al. 2005) in Paleozoic rocks in the southwestern Central Massif.

In this study, the Sm-Nd method is applied to fluorite crystals from the Pierre-Perthuis fluorite deposit in order to constrain the timing of fluorite mineralization in the southeastern part of the Paris Basin. The sampling strategy used in this study as to consider only co-genetic samples from a single fluorite stage to use the Sm-Nd isochron method. The data obtained will be used to discuss the implications of the geochronological data in terms of fluid migration within the Paris Basin related to geodynamic events during the mineralizing period.

Geological setting

The Paris Basin is an intracratonic sedimentary basin that formed above the Cadomian and Variscan basement rocks (Guillocheau et al. 2000). A part of the southeastern Paris Basin is bounded by the Variscan Morvan Massif, which is composed of plutonic, metamorphic, sedimentary, and volcano-sedimentary rocks (Fig. 1a). The main part of the Morvan Massif is made up of granitic rocks emplaced during the Early Carboniferous Hercynian orogeny (Viallette 1973). The Morvan basement is composed of three granitic massifs namely the Avallon, Settons, and Luzy Massifs. The Avallon Massif, where the Pierre-Perthuis fluorite deposit is located, is composed of two-mica granites. Around the Morvan Massif there are six main fluorite deposits, some of which are of economic grade (Fig. 1a): Antully (1.6 Mt fluorite), Pierre-Perthuis (1.4 Mt fluorite), Courcelles-Frémoy (1 Mt fluorite), Pontaubert (0.6 Mt fluorite), Marigny-sur-Yonne (0.5 Mt fluorite), and Egreuil (0.4 Mt fluorite; Soulé de Lafont and Lhégu 1980). The Pierre-Perthuis deposit is spatially related to an unconformity between the Avallon granitic basement and the Late Triassic sediments on the northwestern part of the Morvan Massif (Fig. 1b). Two main geological units compose the Pierre-Perthuis outcrop (Fig. 1b): (1) the Avallon two-mica granite which shows an altered zone of about 0.5 to 3 m thick and (2) 4 to 8 m of silicified dolomite. The main fluorite mineralizations form geodic cavities that are hosted by the Assise de Chitry Formation, which is a Carnian/Norian dolomite formation (235–208 Ma), silicified after the deposition. Fluorite mineralization displays various forms including (1)

Fig. 1 **a** Geological map with the location of stratabound fluorite deposits around the Morvan Massif (modified after Soulé de Lafont and Lhégu 1980). **b** Geological profile of the Pierre-Perthuis area and location of the fluorite samples (modified after Soulé de Lafont and Lhégu 1980)



disseminated fluorite cubes within silicified dolomite, (2) geodes filled with fluorite in the altered granite and in silicified dolomite, and (3) more rarely, veinlets in the granitic basement. Stratabound fluorite deposits are spatially associated with an unconformity are hosted in the Late Anisian/Early Ladinian sandstone/conglomerate at Antully, in the Hettangian/Sinemurian limestone at Courcelles-Fremoy, and in the Carnian/Norian dolomite at Marigny-sur-Yonne (Assise de Chitry Formation). Based on stratigraphic and sedimentological context, the deposition of fluorite in the Triassic and Early Jurassic sediments has been considered as syngenetic (Soulé de Lafont and Lhégu 1980).

In the central part of the Morvan Massif, three fluorite vein deposits (Voltennes, Maine, Argentolle, Fig. 1a) produced about 0.8 Mt of fluorite mainly between 1960 and 1980. The reserves are estimated to be 0.05 Mt at Maine and 0.25 Mt at Argentolle. The Voltennes vein-type deposit is hosted in the Visean rhyodacitic tuffs that are part of the Morvan basement and is composed of seven fluorite veins, oriented 160° N–170° E, parallel to the Voltennes-Guenand major fault near the deposit. At Voltennes, Joseph (1974) described two fluorite stages with an initial purple/green fluorite stage and a subsequent yellow-white fluorite stage. Adularia, associated with the first fluorite stage, was dated by K–Ar at 172.5 ± 2.5 Ma (Baubron et al. 1980) and 178.3 ± 5 Ma (Joseph et al. 1973, recalculated using the decay constant of Steiger and Jäger 1977).

Material and methods

All samples studied were collected at the Pierre-Perthuis deposit from outcropping rocks along the Cure River. Four samples were collected from the Assise de Chitry Formation (samples PP4, PP5, PP13, RP3) and two from the basement/sedimentary interface in the altered granite (PP15 and PP16). Polished thin sections were investigated by optical microscopy, cathodoluminescence microscopy (CL), and scanning electron microscope (SEM) with a backscattered electron (BSE) detector and an energy dispersive spectrometer (EDS). Six samples of translucent white geodic fluorite crystals (i.e., without mineral inclusions) were hand-picked under the microscope and crushed into a powder (60–100 mg). Sample PP16, however, is a large white fluorite with a cloudy appearance due to abundant inclusions of minerals such as galena, sphalerite, pyrite, and iron oxi-hydroxides present in microfractures. This crystal was selected to determine whether such inclusion-bearing crystals are suitable for dating or not. The fluorite samples were dissolved using ultrapure 12 N HCl in Savillex Teflon beakers (150 °C for 2–3 weeks) at the GEOPS laboratory (Université Paris-Sud, France). After complete dissolution and evaporation, the residue was recollected in 8 to 10 ml of 5 N HNO₃. An aliquot of this solution was

used for analysis of the Nd isotopic composition, a second aliquot for the determination of the Sm and Nd concentrations and the ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd by using a Sm–Nd double spike, and a third aliquot for ICP–MS determination of rare earth elements (REEs) concentrations. A duplicate was prepared for the RP3 sample (RP3A and RP3B) in order to verify the accuracy and reproducibility of the analytical method. The rare earth element contents were analyzed by solution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS) using a Thermo X7 at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LCSE, Gif-sur-Yvette), after dilution of an aliquot of 1 to 2 ml into a solution of 0.5 N HNO₃ (dilution factor ≈ 5000). Since no fluorite standard exists, several carbonate standards were analyzed along with the unknown fluorite (GRS-6, JLS-1, JCP-1, JCT-1). Based on the different standards used, the precision was less than 11 % for La, Ce, and Pr, 4 % for Nd and 8 % for Sm, and between 5 and 14 % for other Mid-REE and the Heavy-REE (2σ).

Isotopic analyses were performed at the BRGM (Orléans, France). Nd and Sm were separated by the method described in Richard et al. (1976). First, an ion exchange column filled with cationic resin (AG50WX8, 200–400 mesh) is used for REEs separation, followed by reverse chromatography with a PTFE powder impregnated with (HDEHP) for Nd and Sm purification. The total blank for the whole chemistry is less than 50 pg for Sm and Nd elements. Both the Nd and Sm isotope analyses were determined by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) using a Finnigan® MAT 262 multicollector mass spectrometer with samples loaded on double Re filaments. The ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd were first normalized to ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd of 0.7219 and then to the value of the La Jolla international Nd isotope standard (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.511860). Repeated measurements of the La Jolla standard during the period of analysis yielded a mean ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd of 0.511857 ± 20 (2σ; *n* = 13). The Sm and Nd concentrations in the seven fluorites were analyzed prior to isotopic measurements in order to accurately spike the samples for precise Sm–Nd isotopic measurements. For the age calculations, the error on the ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd is 0.5 % (2σ) based on replicate analyses of the geostandards BCR1 and AGV2 and the error on ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd is 0.004 % (2σ), corresponding to the reproducibility obtained on the La Jolla standard during the course of this study. The decay constant for samarium is $\lambda^{147}\text{Sm} = 6.54 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$. Isoplot/Ex (Ludwig 1999) was used for the age calculation and all the errors are taken at 2σ.

Results

Paragenetic sequence

At the Pierre-Perthuis deposit, three fluorite stages are associated with three barite stages, and pyrite, sphalerite, galena,

Miner Deposita

malachite, azurite, calcite, iron oxi-hydroxides, and three quartz stages.

Sulfides The mineralogical succession began with a sulfide stage (galena, sphalerite, and/or pyrite). The galena and sphalerite crystals form euhedral crystals of 20–50 μm . The pyrite displays euhedral crystals and crystals having framboid forms of 20–50 μm .

Fluorite The first fluorite stage consists of microcrystalline fluorite (Fl_{mic}) mainly observed within the Assise de Chitry Formation or in the altered Avallon granite. This stage is not well developed and represents about 10 % of the total fluorite mineralization. This microcrystalline fluorite consists of purple micro-crystals (<10 μm) disseminated in the dolomitic or altered granitic host rocks forming centimeter-sized patches (Fig. 2a). The second fluorite stage is dominated by euhedral fluorite (Fl_{euh}) composed of 100–500 μm inclusion-rich cubes in the Assise de Chitry Formation and is rarely observed in veinlets or geodes. Inclusions consist of very rare and small (<10 μm) microcrystalline fluorite crystals but also small sulfide crystals (<50 μm). Under cathodoluminescence, the euhedral fluorite stage displays a large dark-blue luminescent core (about 200–500 μm) surrounded by a thin rim (<50 μm) marked by a succession of three sub-stages: (1) a fine light blue band, (2) a relatively broad dark-blue band, and (3) a light-blue band (Fig. 2c). This stage represents about 40 % of the total fluorite cement. The third stage of fluorite consists of 500 μm to 2-cm-size cubes filling geodic fluorites (Fl_{geo}) in the Assise de Chitry Formation and in the altered granite unit, which includes rare inclusions of galena and sphalerite. The natural color of the geodic fluorite is mainly white (Fig. 2b), but also occasionally yellow, and it may be characterized by a thin outer purple band of about 20 μm , especially found in geodes located in the altered granite unit (Fig. 2a). Under cathodoluminescence, the geodic fluorite displays concentric zoning with a blue luminescent core and a rim composed of five sub-stages: (1) a light-blue band, (2) a broad dark-blue band, (3) a dark-purple band, (4) a fine blue band, and (5) a broad dark-purple band (Fig. 2d). The geodic fluorite corresponds to the most voluminous fluorite stage in the Pierre-Perthuis deposit with about 50 % of the total fluorite volume.

Quartz There are three quartz stages associated with the fluorite. The first quartz stage consists of microcrystalline quartz (Qz_{mic}) mineralizing a large part of the sedimentary host rock. Under cathodoluminescence, the microcrystalline quartz appears dark red and crystallized after the euhedral fluorite stage forming the major quartz mineralization (Fig. 2c). The second quartz stage exhibits a non-luminescent band of prismatic crystals forming a thin rim of about 10–50 μm (Qz_{fr}). The third quartz stage is composed of very large (200 μm to several centimeters) granular crystals (Qz_{gra}), which are

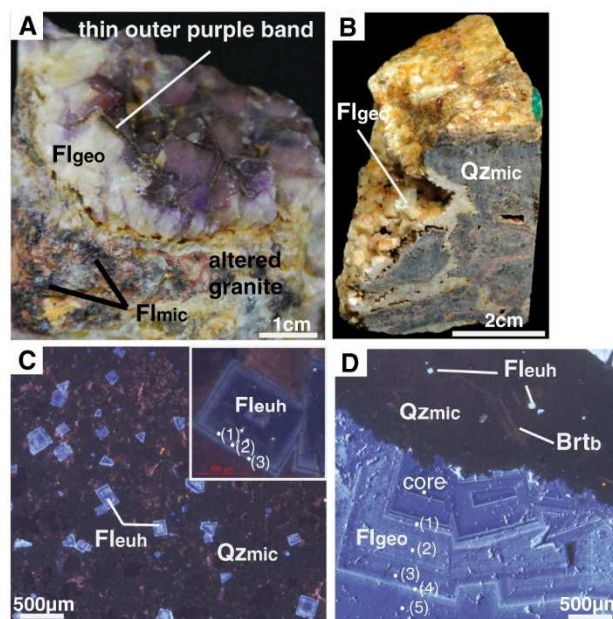


Fig. 2 Photographs of the geodic fluorite stages (Fl_{geo}) from the Pierre-Perthuis deposit. **a** Geode in the altered granite with white cubic crystals of geodic fluorite stage marked by a fine outer purple band. The purple microcrystalline fluorite (Fl_{mic}) is located in the altered granite. **b** PP5 fluorite sample characterized by a geode of translucent white cubic crystals. **c** Cathodoluminescence image of euhedral fluorite stage Fl_{euh} associated with the microcrystalline quartz stage (Qz_{mic} , PP5 sample), euhedral fluorite stage cathodoluminescence sub-stages: (1) fine light blue band, (2) a relatively broad dark-blue band, and (3) a light-blue band. **d** Cathodoluminescence image of the geodic fluorite stage growing after the microcrystalline quartz (PP5 sample). The small euhedral fluorite crystals are associated with the microcrystalline quartz and blade-shaped barite (Brtb) stages. Geodic fluorite stage cathodoluminescence sub-stages: (1) a light-blue band, (2) a broad dark-blue band, (3) a dark-purple band, (4) a fine blue band, and (5) a broad dark-purple band

sometimes pyramidal, which developed after the geodic fluorite stage.

Barite The first barite stage consists of thin blade-shaped (Brtb) crystals of 200–500 μm and is contemporaneous with the euhedral fluorite stage. Under cathodoluminescence, the blade-shaped barite appears to luminescent dark blue and displays a dark red color when it is replaced by microcrystalline quartz (Fig. 2d). The second barite stage (Brtf) crystallizes after the euhedral fluorite stage with fan-shaped pink/white crystals, which are of several millimeters to a centimeter in size. The third barite stage (Brtg) consists of large pink fan-shaped crystals (up to several centimeters).

Carbonate, iron oxi-hydroxides The calcite stage consists of rare crystals of about 20 μm , mostly located in veinlets and cavities. These crystals appear orange under cathodoluminescence. The later stages of the paragenesis are characterized by weathering phases consisting of malachite, azurite, and iron oxi-hydroxides crystals. The malachite

crystals, non-luminescent under cathodoluminescence, are sometimes spherical and up to one centimeter in size. The iron oxy-hydroxides (<20 µm) are located in veinlets, cavities, microfractures, and/or on the surface of the fluorite crystals.

REE and Sm-Nd isotopic data

The REE contents of the six co-genetic fluorite samples in the Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit are listed in Table 1. The fluorite crystals display a slight difference in the total REE concentrations with values varying between 53 ppm (RP3b and PP15) and 69 ppm (PP13). The samarium concentrations measured by solution ICP-MS range from 6.29 to 8.50 ppm and the Nd contents from 9.14 to 13.55 ppm. The NASC-normalized REE patterns (Fig. 3b) display bell-shaped forms for all the geodic fluorite samples with a Mid-REE-enrichment over the Light-REE and Heavy-REE. The rare earth elements patterns display (1) Ce/Ce* values ranging from 0.97 to 1.14 and (2) slightly negative europium anomalies ($\text{Eu}/\text{Eu}^*=0.76$ to 0.89) for all fluorite samples.

The $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ range from 0.3108 (PP5) to 0.5504 (PP15), and the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vary from 0.512313 (PP5) to 0.512518 (PP15). In an isochron diagram, the Sm-Nd data of the geodic fluorite stage yield a well-defined six-point isochron age of 130 ± 15 Ma with a mean square of weighted deviation (MSWD) of 0.21 (Fig. 3a). The data point for sample PP16 has been excluded from the age calculation since it is offset from the six-point isochron, probably due to the presence of iron oxy-hydroxides in microfractures (possibly containing adsorbed REE) resulting in a modification of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic composition of the geodic fluorite.

Discussion

The REE distribution in the geodic fluorite stage is homogeneous, especially with regards to Mid-REE concentrations; hence, it provides additional evidence of the co-genetic relationship between the geodic fluorite samples, in addition to the constraints obtained by the detailed paragenetic sequence. The co-genetic relationship between the geodic fluorite is a robust pre-requisite for the application of the Sm-Nd isochron method to date discrete geological processes. The strategy used in this study by selecting fluorite crystals from a single stage for the Sm-Nd isochron dating contrasts with several studies that used similar dating methods but using various fluorite stages sometimes characterized by very different REE distributions (Chesley et al. 1994; Galindo et al. 1994; Dill et al. 2011; Alm et al. 2005).

The Sm-Nd isochron age obtained for the third fluorite stage of the Pierre-Perthuis deposit (stratabound type) is 130 ± 15 Ma. The new Sm-Nd age indicates that the formation of the Pierre-Perthuis fluorite deposit in the southeastern part of

Table 1 REE contents (ICP-MS) and Sm-Nd isotopic data (TIMS) for fluorite samples. *RP3A and RP3B are duplicates from the RP3 fluorite sample

	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Sm (ppm)	Nd (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Σ REE (ppm)	Eu/Eu*	Ce/Ce*	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 s (m)
PP4	2.00	9.35	1.93	6.55	12.31	1.50	9.73	1.57	7.63	1.22	2.64	1.51	0.18	58.10	0.84	1.11	0.3217	0.512326	0.000007
PP5	2.19	9.70	1.96	6.29	12.25	1.43	9.34	1.49	7.34	1.17	2.57	1.49	0.18	57.39	0.84	1.09	0.3108	0.512313	0.000005
RP3 A*	0.84	5.24	1.40	7.99	11.06	1.69	11.82	1.72	7.77	1.16	2.35	1.18	0.14	54.36	0.78	1.13	0.4323	0.512425	0.000006
RP3 B*	0.85	5.19	1.40	7.87	10.84	1.65	11.62	1.67	7.53	1.13	2.28	1.15	0.14	53.32	0.77	1.11	0.4359	0.512429	0.000006
PP13	2.61	11.00	2.20	7.59	13.55	1.83	11.37	1.90	9.53	1.58	3.55	2.09	0.26	69.04	0.89	1.07	0.3350	0.512342	0.000007
PP15	0.91	4.14	1.10	8.50	9.14	1.77	13.00	1.87	8.16	1.22	2.42	1.17	0.14	53.53	0.76	0.97	0.5504	0.512518	0.000010
PP16	1.05	6.33	1.61	7.89	11.84	1.80	11.56	1.79	8.44	1.33	2.81	1.49	0.18	58.12	0.84	1.14	0.3890	0.512433	0.000005

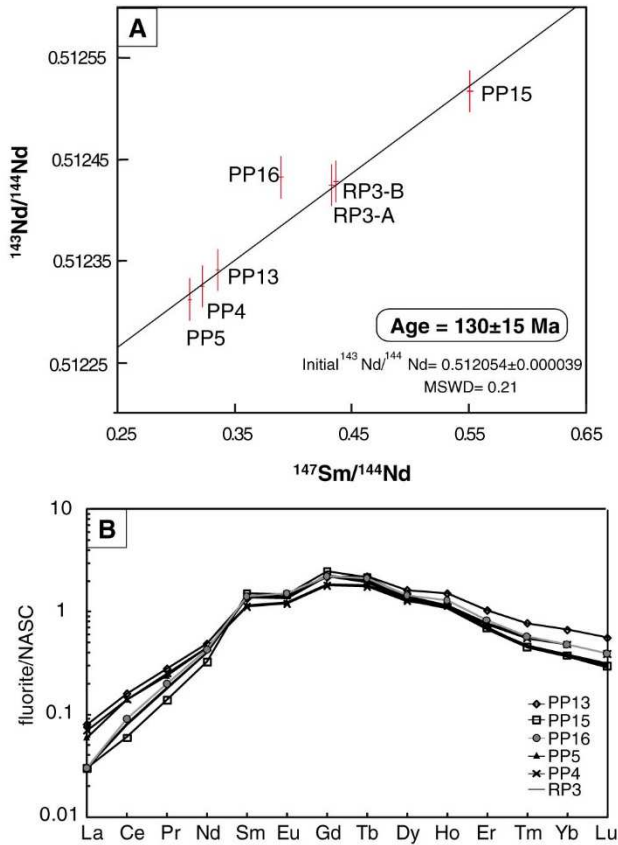


Fig. 3 a Sm-Nd isochron plot for the fluorite samples from the Pierre-Perthuis deposit. b REE distribution patterns of geodic fluorite samples (Fl_{geo}) from Pierre-Perthuis. REE data were normalized to the North American Shale Composite (NASC) after Gromet et al. (1984)

the Paris Basin corresponds to the period from early Berriasian to mid-Aptian within uncertainties according to the timescale of Gradstein et al. (2012). This age is significantly younger than the Early Jurassic ages obtained using the K-Ar method on adularia from the Voltennes vein-type deposit in the Morvan crystalline basement (172 ± 2.5 Ma, Baubron et al. 1980 and 178.3 ± 5 Ma, Joseph et al. 1973). Soulé de Lafont and Lhégu (1980) suggested that the stratabound fluorite sediment-hosted deposits around the Morvan Massif were also formed during the Early Jurassic period, i.e., when the fluorite vein deposits in the crystalline basement formed. However, the new Early Cretaceous age does not support a syngenetic model for the origin of this fluorite stratabound deposit at the basement/sediment unconformity as proposed by Soulé de Lafont and Lhégu (1980).

Munoz et al. (2005) also reported a younger age around the Aptian/Albian transition (111 ± 13 Ma) for the world-class fluorite deposit of Montroc (Albigeois, Fig. 4) using the Sm-Nd isochron method on fluorites. This mineralizing event was linked to hydrothermal fluid circulation during the transition between the end of the rifting phase and the beginning of ocean formation in the Bay of Biscay at the

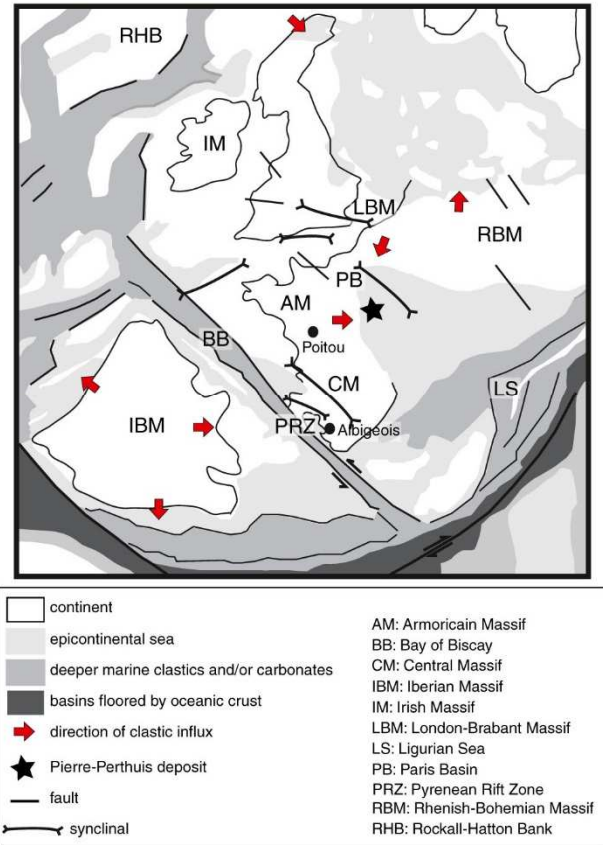


Fig. 4 Paleogeographic-paleotectonic map of western part of Europe during the Early Cretaceous period (Berriasian–Barremian; modified after Ziegler 1988)

Aptian/Albian transition (Fig. 4), which corresponded to a major peak in the Early Cretaceous opening phase in southwestern Europe near the Albigeois district (Ziegler 1988; Munoz et al. 2005). Recently, Cathelineau et al. (2012) proposed that F-Ba (Pb-Zn) deposits at the basin/basement unconformity of the Paris Basin (e.g., Chaillac) and in the Poitou area (e.g., Charroux-Civray) formed during a major Late Jurassic (146–156 Ma) fluid event based on K-Ar and ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of adularia associated with fluorite and barite deposits. These authors suggest this Late Jurassic mineralizing event to be related to the local tilting of the basin due to uplift and to normal or strike-slip movement of the Poitou area at that time. These events were interpreted as a consequence of the extensional tectonics related to the opening of the northern Atlantic Ocean and more specifically to the early stage of the Biscay Bay Rift and along the Pyrenean Rift Zone that took place from Late Oxfordian to Berriasian (Fig. 4, Ziegler 1988; Cathelineau et al. 2012) in southern Europe. This geodynamic event probably facilitated fluid circulations that led to major a F-Ba- (Pb-Zn) mineralizing event during the Late Jurassic period.

The new Sm-Nd age of the last fluorite stage of the Pierre-Perthuis deposit supports a mineralizing event during the Early Cretaceous (Berriasian to the Aptian/Albian transition) which can also be related to the global extensional tectonics in southwestern Europe at that time. The intense rifting phase and rapid opening of the Bay of Biscay modified the southwestern European lithospheric structure during the Early Cretaceous (Fig. 4, Montadert et al. 1979; Ziegler 1988). The rifting phase in the Bay of Biscay, in the Pyrenean Zone and the opening of the Ligurian Sea, which is approximately 600 km south from the Pierre-Perthuis deposit, had a major influence on the northern part of France by causing uplifts along the eastern border of the Armorican Massif, the Poitou High, and the southern border of the London Brabant Massif in response to the NE to SW compression in the Paris Basin (Guillocheau et al. 2000). These uplifts during the Early Cretaceous induced a NW–SE medium wavelength flexure in northern France which can be seen as an important geodynamic event in the Paris Basin formation. This structural context caused the tilting of the Jurassic sediment pile toward this paleo-central part of the Paris Basin where the Pierre-Perthuis area was probably located (Fig. 4, Thiry et al. 2006). Hence, the paleo-central part of the Paris Basin may be described as a synform with a global NW–SE axial orientation (through Pierre-Perthuis) during the Early Cretaceous (Fig. 4, Guillocheau et al. 2000). These major geodynamic events that shaped the Paris Basin probably allowed for fluid circulation at the origin of the decrease in permeability due to carbonate cementation (Brigaud et al. 2009; Carpentier et al. 2014) and at the origin of world-class fluorite deposits at the basement/sediment unconformity in the Paris Basin. Although the Liassic period is considered as a major period for fluid circulation and fluorite mineralization in France and Europe (Marignac and Cuney 1999), new radiometric dating on F-Ba-(Pb-Zn) deposits strongly suggest that it extended during the Late Jurassic period (Cathelineau et al. 2012). The new Sm-Nd age for the last fluorite stage of the Pierre-Perthuis deposit shows that a major fluid flow event leading to world-class fluorite mineralization occurred during the Early Cretaceous in the Paris Basin.

Acknowledgments This study is part of a collaborative project between the BRGM and the University Paris-Sud. This study was supported by a BRGM PhD grant for the first author and was funded in part by the CNRS-INSU “Connaissance et Technologie du Sous-Sol pour son Exploitation et Usage Durable” (CESSUR) research program. We thank Louise Bordier, Eric Douville, Anne-Marie Gallas, and Alexandre Vrain for their assistance with the chemical analyses, Rémy Pichon and Sophie Decrée for assistance with SEM observations, and Valérie Godard and Philippe Blanc (Lithologie Bourgogne) for their high-quality thin sections. We are grateful to Yassine Daoud, Georges Gand, Jocelyn Barbarand, Setareh Rad, and Philippe Chevrement for helpful discussions and their involvement in this project. F. Henjes-Kunst, F. Melcher, and G. Beaudoin are acknowledged for their constructive comments and editorial handling.

References

- Alm E, Huhma H, Sundblad K (2005) Preliminary Palaeozoic Sm-Nd ages of fluorite-calcite-galena veins in the southeastern part of the Fennoscandian Shield. ISSN 1402–3091, SKB Rapport R-04-27
- Baubron JC, Jébrak M, Joannès C, Lhégu J, Touray JC, Ziserman A (1980) Nouvelles datations K/Ar sur des filons à quartz et fluorine du Massif Central français. *C R Acad Sci* 290:951–953
- Boiron MC, Cathelineau M, Richard A (2010) Fluid flow and metal deposition near basement/cover unconformity: lessons and analogies from Pb-Zn-F-Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits. *Geofluids* 10:270–292
- Brannon JC, Cole CC, Podosek FA, Ragan VM, Coveney RM Jr, Wallace MW, Bradley AJ (1996) Th-Pb and U-Pb dating of ore-stage calcite and Paleozoic fluid flow. *Science* 271:491–493
- Brigaud B, Durllet C, Deconinck JF, Vincent B, Thierry J, Trouiller A (2009) The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sediment Geol* 222:161–180
- Bühn B, Schneider J, Dulski P, Rankin AH (2003) Fluid-rock interaction during progressive migration of carbonatitic fluids, derived from small-scale trace element and Sr, Pb isotope distribution in hydrothermal fluorite. *Geochim Cosmochim Acta* 67:4577–4592
- Bulnaev KB (2006) Fluorine-beryllium deposits of the Vitim Highland, western Transbaikalian region: mineral types, localization conditions, magmatism, and age. *Geol Ore Depos* 48:277–289
- Carpentier C, Brigaud B, Blaise T, Vincent B, Durllet C, Boulvais P, Pagel M, Hirsch C, Yven B, Lach P, Cathelineau M, Boiron MC, Landrein P, Buschaert S (2014) Impact of basin burial and exhumation on Jurassic carbonates diagenesis on both sides of a thick clay barrier (Paris Basin, NE France). *Mar Pet Geol* 53:44–70
- Cathelineau M, Boiron MC, Fourcade S, Ruffet G, Clauer N, Belcourt O, Coulbaly Y, Banks DA, Guillocheau F (2012) A major Late Jurassic event at the basin/basement unconformity in western France: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context. *Chem Geol* 322–323:99–120
- Cheilletz A, Gasquet D, Filali F, Archibald DA, Nespolo M (2010) A late Triassic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age for the El Hammam high-REE fluorite deposit (Morocco): mineralization related to the Central Atlantic Magmatic Province? *Miner Deposita* 45:323–329
- Chesley JT, Halliday AN, Kyser TK, Spry PG (1994) Direct dating of Mississippi Valley-Type mineralization: use of Sm-Nd in fluorite. *Econ Geol* 89:1192–1199
- Clauer N, Zwingmann H, Chaudhuri S (1996) Isotopic (K-Ar and oxygen) constraints on the extent and importance of the Liassic hydrothermal activity in Western Europe. *Clay Miner* 31:301–318
- Dill HG, Hansen BT, Weber B (2011) REE contents, REE minerals and Sm/Nd isotopes of granite and unconformity-related fluorite mineralization at the western edge of the Bohemian Massif: with special reference to the Nabburg-Wölsendorf District, SE, Germany. *Ore Geol Rev* 40:132–148
- Galindo C, Tornos F, Darbyshire DPF, Casquet C (1994) The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish Central System, Spain): a radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study. *Chem Geol* 112:351–364
- González-Partida E, Carrillo-Chávez A, Grimmer JOW, Pironon J, Mutterer J, Levresse G (2003) Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, Mexico: products of Mississippi Valley type processes. *Ore Geol Rev* 23:107–124
- González-Sánchez F, Camprubí A, González-Partida E, Puente-Solís R, Canet C, Centeno-García E, Atudorei V (2009) Regional stratigraphy and distribution of epigenetic stratabound celestine, fluorite, barite and Pb-Zn deposits in the MVT province of northeastern Mexico. *Miner Deposita* 44:343–361

- Gradstein FM, Ogg JG, Schmitz M, Ogg G (eds) (2012) The geologic time scale 2012. Elsevier, vol 1 and 2, 1444p
- Graupner T, Mühlbach C, Schwarz-Schampera U, HenjesKunst F, Melcher F, Terblanche H (2015) Mineralogy of high-field-strength elements (Y, Nb, REE) in the world-class Vergenoeg fluorite deposit, South Africa. *Ore Geol Rev* 64:583–601
- Gromet LP, Dymek RF, Haskin LA, Korotev RL (1984) The “North American composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim Cosmochim Acta* 48:2469–2482
- Guillocheau F, Allemand P, Bourquin S, Brault N, Friedenberg R, Garcia JP, Gaulier JM, Gaumet F, Grosdoy B, Hanot F, La Strat P, Mettraux M, Nalpas T, Prijac C, Rigollet C, Serrano O, Grandjean G (2000) Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodyn Acta* 13:189–246
- Joseph D (1974) Etude géologique et minéralogique des gisements de fluorine de Voltenne et de Maine (Saône et Loire, France). Thèse 3ème cycle, Orléans, 82 p
- Joseph D, Bellon H, Derre C, Touray JC (1973) Fluorite veins dated in the 200 million year range at La Petite Verrière and Chavaniac, France. *Econ Geol* 68, n° 5, 707–708
- Kinnaird JA, Kruger FJ, Cawthorn RG (2004) Rb-Sr and Sm-Nd isotopes in fluorite related to the granites of the Bushveld Complex. *S Afr J Geol* 107:413–430
- Leach DL, Bradley D, Lewchuk MT, Symons DTA, De Marsily G, Brannon J (2001) Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research. *Miner Deposita* 36:711–740
- Levresse G, Tritlla J, Solorio-Munguia JG, Valencia V, Linares PJP (2011) Fluid inclusions and U/Pb dating of the El Pilote fluorite skarn occurrence: metallogenic implications. *C R Geosci* 343:342–350
- Ludwig KL (1999) ISOPLOT/Ex, version 1.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel: Berkeley Geochronology Center, Special Publication 1
- Marignac C, Cuney M (1999) Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt. *Miner Deposita* 34:472–504
- Mark DF, Parnell J, Kelley SP, Lee M, Sherlock SC, Carr A (2005) Dating of multistage fluid flow in sandstones. *Science* 309:2048–2051
- Meyer M, Brockamp O, Clauer A, Renk A, Zuther M (2000) Further evidence for a Jurassic mineralizing event in central Europe: K-Ar dating of hydrothermal alteration and fluid inclusion systematics in wall rocks of the Käfersteige fluorite vein deposit in the northern Black Forest, Germany. *Miner Deposita* 35:754–761
- Montadert L, Roberts DG, De Charpal O, Guennoc P (1979) Rifting and subsidence of the northern continental margin of the Bay of Biscay. In: Montadert L, Roberts D-G et al (eds) Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 48. U.S. Government Printing Office, Washington, pp 1025–1060
- Munoz M, Premo WR, Courjault-Radé P (2005) Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. *Miner Deposita* 39:970–975
- Nakai SI, Halliday AN, Kesler SE, Jones HD, Kyle JR, Lane TE (1993) Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits. *Geochim Cosmochim Acta* 57:417–427
- Pi T, Solé J, Taran Y (2005) (U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorspar deposit in the Taxco mining district, Mexico. *Miner Deposita* 39:976–982
- Piqué A, Canals A, Grandia F, Banks DA (2008) Mesozoic fluorite in NE Spain record regional base metal-rich brine circulation through basin and basements during extensional events. *Chem Geol* 257:139–152
- Richard P, Shimizu N, Allègre CJ (1976) $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet Sci Lett* 31:269–278
- Sanchez V, Cardellach E, Corbella M, Vindel E, Martín-Crespo T, Boyce AJ (2010) Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. *Ore Geol Rev* 37:87–100
- Soulé de Lafont D, Lhégu J (1980) Les gisements stratiformes du Morvan (sud-est du bassin de Paris, France), 26 CGI, Paris7-17/07/1980 BRGM fascicule E2, 40 p
- Steiger RH, Jäger E (1977) Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet Sci Lett* 36:359–362
- Thiry M, Quesnel F, Yans J, Wyns R, Vergari A, Théveniaut H, Simon-Coinçon R, Ricordel C, Moreau MG, Giot D, Dupuis C, Bruxelles L, Barbarand J, Baele JM (2006) Continental France and Belgium during the Early Cretaceous: paleoweatherings and paleolandforms. *Bull Soc Geol Fr* 177(3):155–175
- Tritlla J, Levresse G (2006) Comments on “(U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorspar deposit in the Taxco mining district, Mexico” by Pi et al. (*Miner Deposita* 39: 976–982). *Miner Deposita* 41:296–299
- Viallette YP (1973) Age des granites du Massif Central. *Bull. Soc. Géol. Fr.* (7), XV, n°3-4, 260–270
- Xiang S, Jun D, Liqiang Y, Qingfei W, Zirong Y, Qingjie G, Changming W (2010) REE and Sr-Nd isotope geochemistry for Yixian fluorite deposit, western Liaoning Province, China, and its geological implications. *J Earth Sci* 21(II):227–235
- Ziegler PA (1988) Evolution of the Arctic-North Atlantic and the Western Tethys—a visual presentation of a series of paleogeographic-paleotectonic maps. *Mem Am Assoc Pet Geol* 43:164–196

Résumé:

Le gisement de Pierre-Perthuis est composé de trois générations de fluorine associées à un stade précoce de sulfure, trois générations de barytine (Brt_b , Brt_f , Brt_p), trois générations de quartz (Qz_{mic} , Qz_f , Qz_{gra}) et de minéraux issus de l'altération tardive tels la malachite, l'azurite et les oxy-hydroxydes de fer. Les minéralisations de fluorine se rencontrent sous la forme microcristalline (Fl_{mic}) pour la première génération, automorphe (Fl_{euh}) pour la seconde, et géodique (Fl_{geo}) pour la dernière génération. La description pétrographique détaillée des gisements stratiformes est exposée dans le prochain chapitre consacré aux paragenèses minérales et à la nature des fluides minéralisateurs.

Cette étude géochronologique permet de fournir le premier âge Sm-Nd sur un gisement de fluorine de type stratiforme spatialement lié à une discordance, sur la bordure sud-est du bassin de Paris. Une isochrone à 6 points définit un âge de 130 ± 15 Ma (rapport initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512054$, MSWD = 0.21) pour la génération de fluorine géodique de Pierre-Perthuis, impliquant une circulation de fluide minéralisateur au Crétacé inférieur. Cet âge est plus amplement discuté à la lumière des âges antérieurs publiés antérieurement dans la littérature sur différents types de gisement de fluorine en France et plus largement en Europe à partir de méthodes géochronologiques variées (K-Ar, Ar-Ar, Sm-Nd) dans la suite de ce chapitre.

2. Données Sm-Nd des cristaux de fluorine des autres gisements

Suite à cette publication, les questions suivantes peuvent être posées :

- L'âge de la mise en place des cristaux de fluorine géodique à Pierre-Perthuis est-il le même pour ceux de Courcelles-Frémy, Marigny-sur-Yonne et Antully ? Autrement dit, existe-t-il un lien temporel entre les différents gisements stratiformes de fluorine du Morvan ?

- L'âge de la mise en place des cristaux de la dernière génération de fluorine à Pierre-Perthuis est-il le même que pour les cristaux de la première et de la deuxième génération de fluorine ? Autrement dit, existe-t-il plusieurs épisodes minéralisateurs du dépôt des sédiments triasiques (200 Ma) jusqu'au Crétacé inférieur (130 Ma) ?

L'objectif de cette étude géochronologique était de se focaliser sur la datation du gisement de Pierre-Perthuis sur une seule génération de fluorine bien contrainte avec un échantillonnage ciblé sur l'ensemble de la délimitation reconnue du gisement. En effet, il existe certaines limites à l'utilisation de la méthode Sm-Nd. Il est primordial d'avoir une gamme de rapports Sm-Nd la plus large possible afin d'avoir un âge le mieux contraint possible. En se concentrant sur une seule génération de fluorine, l'inconvénient est de potentiellement limiter cette dispersion des rapports Sm-Nd, impliquant une signature géochimique élémentaire relativement homogène en samarium et néodyme dans les cristaux de même génération. Le gisement de Pierre-Perthuis est divisé en deux parties par la Cure, comme décrit précédemment. L'échantillonnage a consisté à prélever des cristaux géodiques de part et d'autre de la Cure, éloignés les uns des autres, afin d'optimiser la dispersion des rapports Sm-Nd. La seconde précaution indispensable est de sélectionner les cristaux les plus purs possibles, sans inclusion et/ou fracture en surface et au cœur, pouvant altérer la signature Sm-Nd originelle. Le cristal PP16, prélevé

volontairement pour son aspect impur, en est l'exemple concret dans cette étude avec la présence d'oxydes de fer pouvant impliquer des phénomènes d'adsorption de terres rares en surface.

D'autres cristaux de fluorine géodique provenant des gisements de Courcelles-Fré moy, de Marigny-sur-Yonne, de Domecy-sur-Cure et d'Antully ont été analysés pour leur composition isotopique en néodyme. Le nombre d'échantillons analysés est cependant moins représentatif que pour ceux analysés pour Pierre-Perthuis. Deux échantillons pour Courcelles-Fré moy (MN17 et MN25), quatre échantillons pour Marigny-sur-Yonne (LH164, LH164a, TOYOT J et TOYOT B), un échantillon pour Domecy-sur-Cure (1515) et quatre échantillons provenant de la même fracture à Antully (LM6, LM6b, LM6'A et LM6'B, Figure 5). L'échantillonnage de cristaux de taille suffisante pour effectuer les analyses Sm-Nd en solution était limité à la fracture sur le terrain à Antully (détaillé dans le chapitre suivant). En effet, le ciment de fluorine constituant les grès d'Antully est difficilement échantillonnable entre les grains détritiques et procure des quantités insuffisantes de matériel pour l'analyse géochimique et isotopique. L'ensemble des échantillons prélevés à Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy et Antully appartiennent tous à la dernière génération de fluorine géodique. Les teneurs en Sm et Nd des échantillons d'Antully et Marigny-sur-Yonne ont été mesurées par ICP-MS et le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ a été calculé à partir de ces valeurs, dont l'erreur a été estimée à 4.3 % d'erreur (2σ) à partir des mesures à l'ICP-MS. Les teneurs en Sm et Nd des échantillons de Pierre-Perthuis, Domecy-sur-Cure et Courcelles-Fré moy ont été mesurées au TIMS par la méthode du double spike Sm-Nd. Le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ pour ces valeurs est calculé à 0.5 % d'erreur (2σ) à partir de la reproductibilité des standards isotopiques mesurés au cours de cette étude. Les rapports isotopiques Sm-Nd des échantillons de Marigny-sur-Yonne, de Courcelles-Fré moy, de Domecy-sur-Cure et d'Antully sont présentés dans la table 2.

L'ensemble des données a été reporté dans un diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (Figure 5). La première constatation est l'alignement apparent de cinq échantillons (MN17, MN25, 1515,

LH164, LH164a) mais avec une variation très faible du rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (0.3353 à 0.3734). A partir de cette constatation, une isochrone a été calculée en prenant en compte l'ensemble de ces cinq points appartenant à une seule génération de fluorine mais correspondent à différents gisements (Figure 6A). La pente de cette droite permet le calcul d'un « âge apparent » de 192 ± 110 Ma avec un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial de 0.51194 ± 0.00025 (MSWD= 0.024). Le rapport initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est similaire à celui de Pierre-Perthuis (0.512054 ± 0.000039) en prenant en compte les erreurs associées pour chacun des rapports. Il s'agit cependant d'une errorchrone, très mal contrainte notamment par la très faible variation $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de 0.04 avec un « âge apparent » très mal contraint et compris entre 82 Ma et 302 Ma.

Deposit	Sample	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 σ (m)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
Marigny-sur-Yonne	LH164	0,512367	0,000009	0,335346
Marigny-sur-Yonne	LH164a	0,512371	0,000008	0,339177
Marigny-sur-Yonne	TOYOTJ	0,512441	0,000004	0,359714
Marigny-sur-Yonne	TOYOTB	0,512560	0,000008	0,408547
Domecy-sur-Cure	1515	0,512393	0,000008	0,357668*
Courcelles-Fré moy	MN17	0,512370	0,000006	0,340506*
Courcelles-Fré moy	MN25	0,512412	0,000005	0,37347*
Antully	LM6b	0,512413	0,000007	0,310675
Antully	LM6b' A	0,512433	0,000007	0,308326
Antully	LM6b' B	0,512424	0,000005	0,312486
Antully	LM6	0,512460	0,000006	0,310795

* TIMS analyses

Table 2 : Rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ des échantillons de Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy, Domecy-sur-Cure et Antully

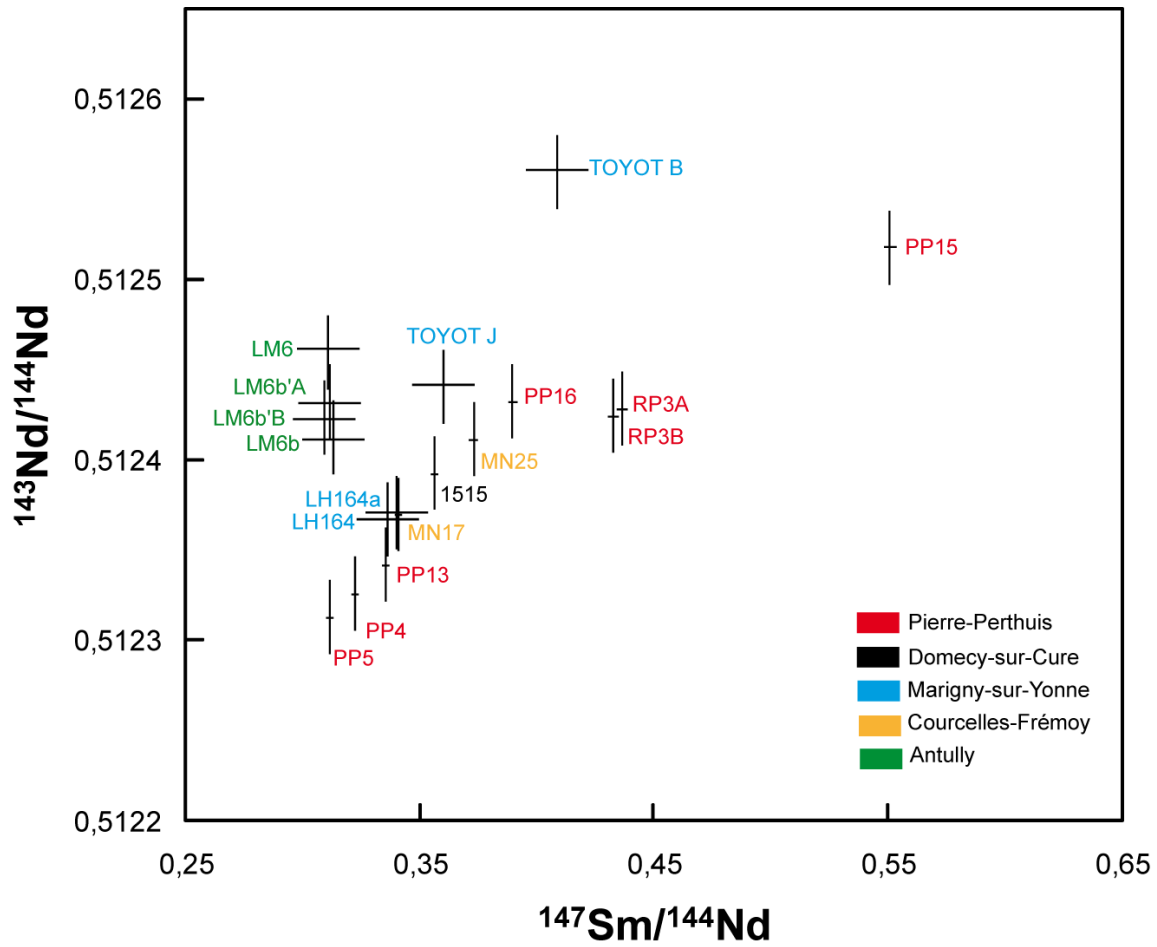


Figure 5 : Diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ représentant l'ensemble des données isotopiques sur la fluorine géodique des quatre gisements stratiformes.

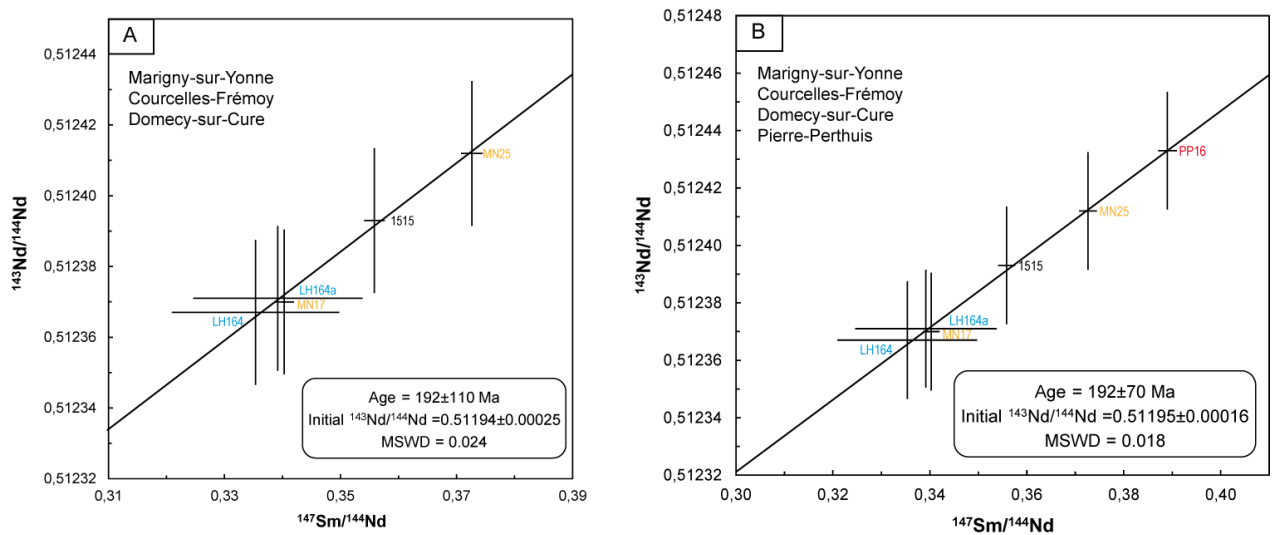


Figure 6 : (A) Diagramme errorchrone des échantillons de fluorine géodique de Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy et Domecy-sur-Cure ; (B) Diagramme errorchrone des échantillons géodique incluant l'échantillon de Pierre-Perthuis PP16

L'obtention de cette errorchrone (Figure 6A) met en avant la difficulté à travailler sur plusieurs gisements avec des encaissants et des socles de différentes natures (granite, gneiss, rhyolite) impliquant des interactions socle/couverture variées, malgré le fait de se restreindre à une seule génération. En effet, les échantillons de Marigny-sur-Yonne (LH164, LH164a, TOYOT J et TOYOT B) sont encaissés au sein d'une dolomie silicifiée triasique (Assise de Chitry), tout comme les échantillons de Pierre-Perthuis (sauf PP15 et PP16 provenant du granite altéré) et Domecy-sur-Cure (1515). Les échantillons de Courcelles-Fré moy (MN25 et MN17) proviennent d'un encaissant calcaire hettangien. La seconde constatation est que l'échantillon PP16 de Pierre-Perthuis, représentant l'échantillon impur exclus du calcul de l'isochrone de Pierre-Perthuis à 130 ± 15 Ma dans Gigoux et al. (2015), s'aligne également sur cette errorchrone (Figure 6B). Lorsque l'échantillon PP16 est pris en compte dans le calcul d'âge d'une nouvelle errorchrone, l'âge obtenu est identique (192 ± 70 Ma) mais l'erreur associée est moins importante puisque PP16 permet de mieux contraindre la pente de la droite (Figure 6B). La MSWD obtenue est très faible, proche de zéro (0.018), avec un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial identique au précédent de 0.51195 ± 0.00016 . Une MSWD (Mean Square Weighted Deviation) est une valeur correspondant au degré de dispersion des points ou un indice des déviations pondérés qui permet de contrôler l'alignement des points en prenant en compte les erreurs sur les mesures. Une MSWD trop faible est le résultat d'une faible dispersion des rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et des erreurs analytiques associées importantes pour les échantillons LH164 et LH164a. La fiabilité de l'âge obtenu peut donc être remise en cause. Bien que l'échantillon PP16 ait été exclu du calcul de l'isochrone de Pierre-Perthuis du fait de la présence d'impuretés, sa position sur cette droite errorchrone est délicate à expliquer : les observations pétrographiques au MEB ont mis en évidence la présence de micro-inclusions d'oxydes de fer, de barytine, et de sphalérite. D'après le spectre en éléments des terres rares de l'échantillon PP16, la composition est identique aux autres échantillons de Pierre-Perthuis (voir Figure 3B de la publication) mais sensiblement différente des échantillons de Marigny-sur-Yonne,

Courcelles-Frémoy et Antully (Figure 7). Le phénomène d'adsorption des REE en surface d'oxydes de fer est difficile à défendre (d'après la figure 3B de la publication) puisque les motifs des spectres sont homogènes au sein d'un même gisement, cependant la composition en REE est appauvrie par rapport aux échantillons de Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Frémoy et Antully avec un motif différent des autres spectres (Figure 7). Il paraît donc judicieux là encore de ne pas prendre en compte l'échantillon PP16 dans le cas du calcul de l'errorchrone. L'échantillon PP16 se distingue également par le fait qu'il ait été échantillonné au sein du granite altéré, contrairement aux autres échantillons appartenant à l'errorchrone. Dans le cas de l'isochrone de Pierre-Perthuis ou de l'errorchrone calculée précédemment en prenant en compte PP16, les deux points extrêmes ayant les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ les plus élevés sont les échantillons PP16 et PP15 prélevés au sein du granite altéré.

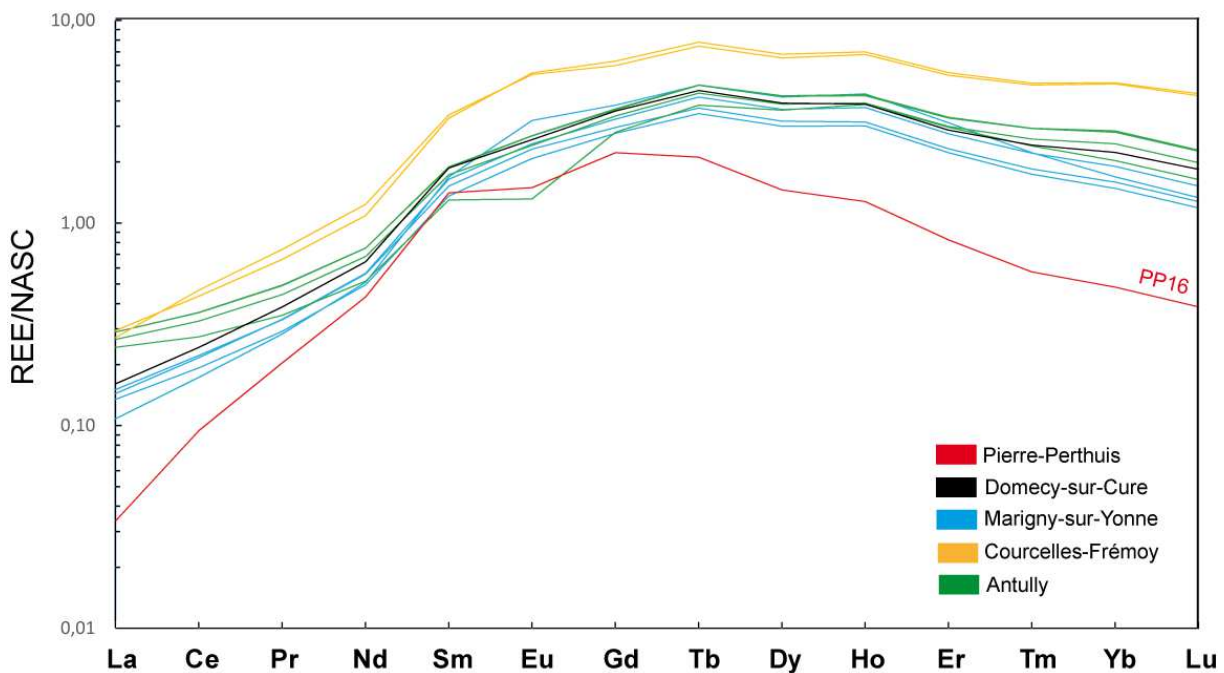


Figure 7 : Comparaison des motifs des spectres en éléments des terres rares normalisés au NASC des échantillons de Pierre-Perthuis (PP16), Domecy-sur-Cure (1515), Marigny-sur-Yonne (LH164 et LH164a), Courcelles-Frémoy (MN17 et MN25) et Antully (LM6, LM6b, LM6b'A et LM6b'B).

Deux cristaux de Marigny-sur-Yonne (TOYOT B et TOYOT J) ont des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus élevés sur le diagramme, tandis que les quatre échantillons d'Antully sont regroupés avec très peu de variations $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (Figure 5). Les échantillons de Marigny-sur-Yonne, TOYOT B et TOYOT J ont été prélevés dans l'ancienne carrière du Toyot au sein de remplissage karstique, tandis que les échantillons LH164 et LH164a proviennent de la collection de fluorine BRGM référencée « Toyot » également. Outre le biais possible sur la localisation exacte de l'échantillonnage pour LH164, la dispersion de ces points au sein d'un même gisement peut être le reflet d'une composition initiale en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ différentes influencée localement par un fluide de composition légèrement différente. La source du fluide peut être la même, mais les minéraux lessivés au cours du transport peuvent différer d'un endroit à un autre, avec un rapport initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ légèrement différent. Le calcul d'une isochrone à partir des quatre échantillons du gisement a été effectué (Figure 8). La pente de la droite obtenue permet le calcul d'un âge de 412 ± 130 Ma avec un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial de 0.51146 ± 0.00030 (MSWD= 0.105). Il s'agit dans ce cas d'une isochrone géologiquement incohérente. L'âge compris entre 542 et 282 Ma, est beaucoup plus vieux que l'âge de l'encaissant dolomitique triasique compris entre 237 et 209 Ma (Carnien-Norien).

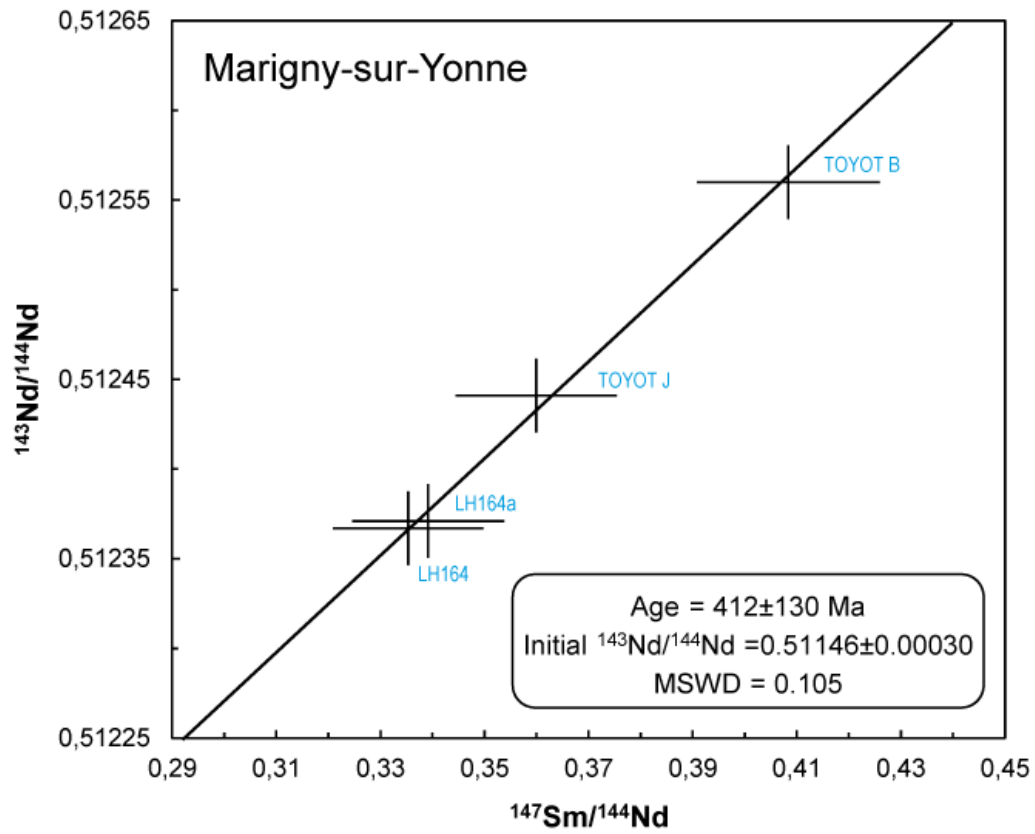


Figure 8 : Diagramme errorchrone des échantillons de fluorine géodique de Marigny-sur-Yonne.

L'obtention du groupe de points à Antully peut être le résultat de l'échantillonnage restreint à une même zone de fracture au niveau de l'affleurement du Marquisat impliquant des signatures géochimiques homogènes. Les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des cristaux de fluorine d'Antully échantillonnés au sein des Grès d'Antully sont plus radiogéniques que ceux de Pierre-Perthuis échantillonnés au sein de la dolomie silicifiée ou ceux de Courcelles-Fré moy échantillonnés au sein des calcaires hettangiens. L'origine des signatures isotopiques en néodyme des échantillons de fluorine sera discutée dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

Pour répondre à la première question, le lien temporel entre les différents gisements stratiformes ne peut être affirmé ou infirmé ici par la chronologie absolue.

La seconde question était de savoir si il existe plusieurs épisodes minéralisateurs entre le dépôt de la dolomie de l'Assise de Chitry (Carnien/Norien, 209 Ma) et le Crétacé inférieur (130 Ma) à Pierre-Perthuis. Dans cette étude, seule la dernière génération de fluorine a été analysée pour sa composition isotopique en néodyme. Les premières générations microcristalline (Fl_{mic}) et automorphe (Fl_{euh}) n'ont pas été datées car elles sont très difficilement échantillonnable au sein de la silice microcristalline et la plupart du temps relativement impures avec la présence fréquente d'inclusions solides (sulfures, oxydes, silice). Cette phase de silice microcristalline (Qz_{mic}) majeure se développe après la mise en place des générations de fluorine microcristalline (Fl_{mic}) et automorphe (Fl_{euh}) et recoupée par des fissures remplies par la fluorine géodique (Fl_{geo}) et le quartz granulaire (Qz_{gra}). Une importante phase de silicification est décrite sur le pourtour du Morvan et est attribuée à un épisode précoce de silicification d'âge liasique, essentiellement basé sur des arguments sédimentologiques et pétrographiques de galets silicifiés attribués à l'Assise de Chitry, remaniés au sein d'un conglomérat d'âge hettangien (Conglomérat de Moussy). La description de ce conglomérat et l'argumentation de l'époque sera discutée dans la suite de ce travail, dans les chapitres 3 et 5. Néanmoins, aucune contrainte géochronologique n'existe sur cette phase de silice impliquant l'incapacité totale à établir un lien

chronologique quelconque avec la mise en place de la silice microcristalline et des deux premières générations de fluorine à Pierre-Perthuis. A ce stade, il est donc impossible de savoir si le gisement de Pierre-Perthuis est un gisement polyphasé ou non, sans plus de contraintes géochronologiques.

L'utilisation de la méthode Sm-Nd nécessite de contraindre le plus rigoureusement possible l'objet de la datation. L'obtention de l'isochrone de Pierre-Perthuis a été rendue possible par les choix suivants:

1) sélectionner un seul gisement bien étudié, et 2) établir une paragenèse détaillée afin de sélectionner une seule génération calée dans une chronologie relative de l'ensemble des minéralisations reconnues au sein du gisement.

3. Place des minéralisations stratiformes de fluorine dans un contexte régional et européen

L'âge Crétacé inférieur (130 ± 15 Ma) obtenu sur les cristaux de fluorine à Pierre-Perthuis (Gigoux et al., 2015) peut être discuté au regard des âges publiés dans la littérature pour les gisements principalement filoniens de fluorine et encaissés dans les roches crystallophiliennes en France et plus largement en Europe. La compilation présentée en Figure 9 permet de rendre compte de la distribution des âges publiés pour des gisements de fluorine stratiformes et filoniens. Des âges K-Ar et Ar-Ar obtenus sur des remplissages argileux de fractures ou de brèches silicifiées au sein des dépôts triasiques du bassin de Paris et des Vosges ou des granites hercyniens du Poitou sont exposés en parallèle des âges liés aux minéralisations de fluorine pour comparaison. Concernant les âges obtenus sur les argiles, les âges sélectionnés pour la compilation concernent uniquement les fractions argileuses inférieures à $0,2 \mu\text{m}$, afin de s'affranchir de la fraction détritique présente dans la fraction inférieure à $2 \mu\text{m}$. Les fractions argileuses les plus grossières correspondent souvent aux âges les plus vieux pour plusieurs fractions analysées sur un même échantillon (Mossman et al., 1992 ; Clauer et al., 2008, Brockamp et al., 2011). La gamme d'âges obtenue sur la plus petite fraction argileuse ($< 0.2 \mu\text{m}$) est, pour la plupart des cas, représentative des gammes d'âges obtenues et justifie donc la sélection effectuée pour la compilation.

Dans la littérature, il existe un grand nombre d'âges K-Ar obtenus par analyse de feldspaths potassiques (adulaire) ou de minéraux argileux associés à des filons de fluorine dans le Massif Central et ses bordures ainsi qu'en Europe. Il existe plus rarement des datations Ar-Ar et de datations directes sur les cristaux de fluorine par méthode Sm-Nd. Une grande partie des datations K-Ar du Massif Central a été effectuée dans les années 70-90 (Joseph, 1973 ; Baubron et al., 1980 ; Marcoux et al., 1990). Les âges obtenus par datation indirecte sur minéraux associés à la fluorine ont été interprétés comme étant l'âge de mise en place des minéralisations de fluorine encaissées dans le socle. Cependant

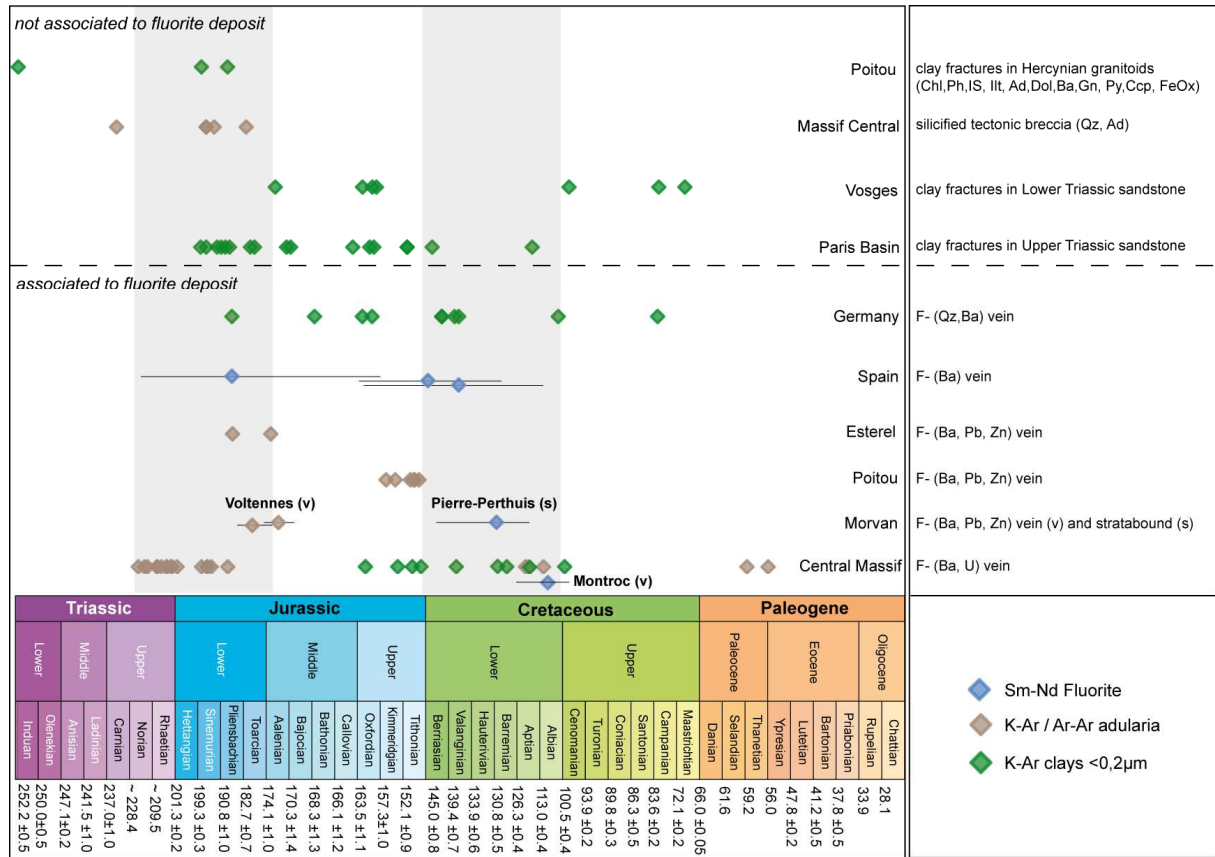


Figure 9 : Compilation des âges publiés associés aux minéralisations de fluorine en France et en Europe. Massif Central (Joseph et al. 1973; Baubron et al. 1980; Marcoux et al. 1990; Patrier et al. 1997; Munoz et al. 2005); Morvan (cette étude, Joseph et al. 1973; Baubron et al. 1980); bassin de Paris (Mossman et al. 1992); Poitou (Cathelineau et al. 2004; Cathelineau et al. 2012); Esterel (Baubron et al. 1985); Vosges (Clauer et al. 2008); Espagne (Galindo et al. 1994; Piqué et al. 2008; Sanchez et al. 2010); Allemagne (Meyer et al. 2000; Brockamp et al. 2005). Les erreurs associées aux âges K-Ar et Ar-Ar varient de 1.4 à 9 Ma (4.9 Ma en moyenne, 2σ). L'échelle des temps géologiques est extraite de Gradstein et al. 2012.

il existe certaines considérations à prendre en compte pour l'époque : 1) la constante de désintégration utilisée par Joseph (1973) a été réévaluée et les âges publiés doivent être recalculés grâce à la nouvelle constante de Steiner et Jäger (1977), 2) des excès ou des pertes d'argon peuvent être envisagés, mais sont difficilement quantifiables de part la nature du chronomètre K-Ar. En ce qui concerne l'excès de ^{40}Ar , l'équation permettant le calcul d'un âge K-Ar considère qu'au moment de la cristallisation la quantité de ^{40}Ar est nulle et que tout le ^{40}Ar est issu de la désintégration du ^{40}K .

a. Dans le Morvan

Joseph et al. (1973) publient le premier âge K-Ar sur adulaire pour le gisement filonien de Voltennes encaissé dans les roches rhyodacitiques viséennes. Ils concluent à la présence d'un excès d'argon impliquant des âges apparents « vieillis » entre 201,5 et 216,4 Ma tandis que Baubron et al. (1980) proposent un âge K-Ar de 172,5 Ma (deux analyses d'un même échantillon donnant 170 et 175 Ma) pour la même génération d'adulaire. L'âge K-Ar moyen obtenu pour le gisement de Voltennes d'après les données de Joseph et al. (1973) recalculé avec la nouvelle constante de désintégration ($\lambda = 5.81 \times 10^{-11} \text{ an}^{-1}$) est de $178,3 \pm 5 \text{ Ma}$, ce qui est relativement proche des âges publiés par Baubron et al. (1980). Les seuls âges disponibles dans la littérature indiquent donc que la génération précoce de fluorine verte/violette dans le filon de Voltennes se met en place entre 172,5 et 178,5 Ma. Comme expliqué précédemment, la difficulté de contraindre un excès ou perte d'argon avec la méthode K-Ar implique de considérer ces âges avec extrême précaution. Il semblerait judicieux d'effectuer des datations supplémentaires par la méthode Ar-Ar sur le même échantillon d'adulaire de Voltennes afin de confirmer ou non ces premiers âges K-Ar. Cathelineau et al. (2012) évoquent également des pertes d'argon radiogénique par diffusion pour certaines datations Ar-Ar sur adulaire ou l'éventuelle présence de phases recristallisées au cœur ou en bordure de l'adulaire à l'ouest du Massif Central (Poitou). Le contrôle minéralogique des cristaux d'adulaire est indispensable à la sélection d'une phase pure d'adulaire pour la datation afin de s'affranchir de phase recristallisée susceptible de rajeunir l'âge Ar-Ar.

obtenu (Cathelineau et al., 2012). Les auteurs évoquent également un autre biais qui peut être celui de la durée du processus de cristallisation de l'adulaire, qui peut être long et impliquer des âges dispersés (de 10 Ma dans le cas du Poitou) au sein d'un même échantillon d'une même génération.

b. Dans le Massif Central et en Europe

Des circulations de fluides minéralisateurs sur l'ensemble de la période mésozoïque ont été mis en évidence à partir de diverses méthodes de datation sur différents types de minéraux associés aux minéralisations de fluorine dans le Massif Central et en Europe. La figure 10 montre une large gamme d'âges pour les gisements de fluorine du Massif Central (225 Ma à 56 Ma, Figure 10A) et en Europe (185 Ma à 80 Ma, Figure 10B), se répartissant du Trias supérieur au Paléogène. Une majorité des gisements filoniens de fluorine datés par méthode K-Ar sur adulaire dans le Massif Central montre des âges répartis du Trias Supérieur au Jurassique Inférieur (Joseph et al. 1973; Baubron et al. 1980; Marcoux et al. 1990), en considérant les remarques précédentes sur le système K-Ar. Des âges plus jeunes répartis du Jurassique moyen au Crétacé inférieur sont également mis en évidence dans le Massif Central. Au cœur du Massif Central, un âge moyen de 115 ± 9 Ma, obtenu sur des illites et adulaires de filons fluo-barytiques, est interprété comme un épisode hydrothermal secondaire (par rapport au principal événement hydrothermal hettangien) au cours du Crétacé inférieur, qui pourrait être à l'origine des silicifications observées dans les parties profondes des filons de fluorine (Marcoux et al., 1990). Le gisement filonien de Montroc (3.5 Mt de CaF_2 produit) localisé sur la bordure sud-ouest du Massif Central est daté à 111 ± 13 Ma par la méthode Sm-Nd directement sur cristaux de fluorine, correspondant à la transition Aptien/Albien. De même, en Espagne, deux âges obtenus également par datation directe Sm-Nd sur cristaux de fluorine (137 ± 25 Ma et 145 ± 18 Ma, Piqué et al. 2008; Galindo et al. 1994), sur des filons de fluorine localisés dans des granites hercyniens, suggèrent d'importantes circulations fluides au cours du Crétacé inférieur. En Allemagne, la formation du gisement filonien de fluorine de Käfersteige (2.5 Mt, 45-55% CaF_2) est associée à 1) un événement

minéralisateur majeur au cours du Jurassique Moyen/Supérieur (165 Ma), et 2) une deuxième période minéralisatrice au cours du Crétacé Inférieur (Meyer et al., 2000 ; Brockamp et al., 2005). La récente compilation de Cathelineau et al. (2012) sur les gisements F-Ba (Pb-Zn) dans l'ouest de la France et en Europe, met aussi en évidence un événement fluide majeur à l'interface socle/couverture principalement au cours du Jurassique Supérieur mais s'étalant jusqu'au Crétacé Inférieur. D'après l'âge obtenu dans cette étude et ceux de la littérature, la période du Crétacé inférieur paraît être également une période importante à l'origine de plusieurs gisements de fluorine en France et en Europe.

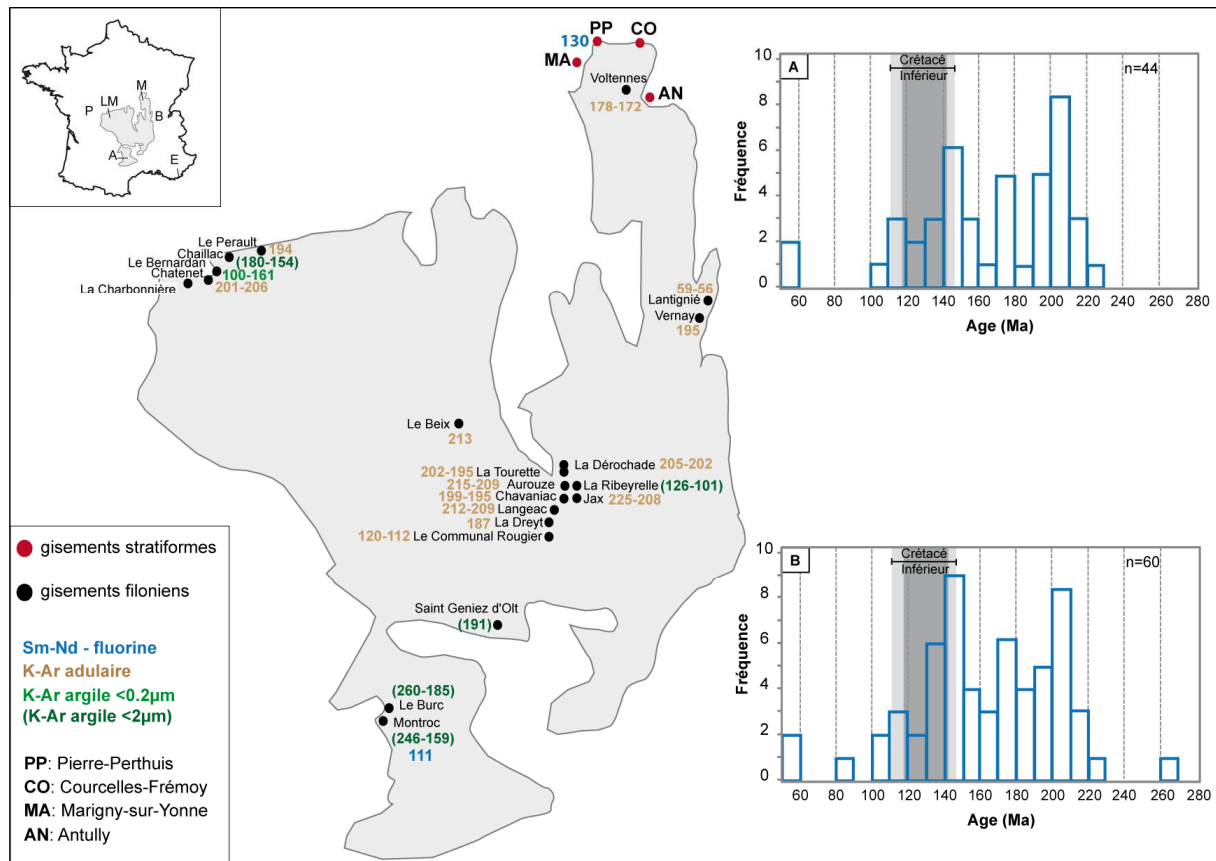


Figure 10: Distribution des âges des gisements de fluorine du Massif Central. P: Poitou; LM: La Marche; M: Morvan; B: Beaujolais; A: Albigeois; E: Esterel. (A) Répartition des âges des gisements de fluorine dans le Massif Central et le Poitou, (B) Répartition des âges pour les gisements de fluorine en Europe. La datation Sm-Nd du gisement de Pierre-Perthuis (130 ± 15 Ma) est représentée par la bande de couleur grise foncée. Massif Central (Joseph et al. 1973; Baubron et al. 1980; Marcoux et al. 1990; Patrier et al. 1997; Munoz et al. 2005); Morvan (cette étude, Joseph et al. 1973; Baubron et al. 1980); Poitou (Cathelineau et al. 2004; Cathelineau et al. 2012); Espagne (Galindo et al. 1994; Piqué et al. 2008; Sanchez et al. 2010); Allemagne (Meyer et al. 2000; Brockamp et al. 2005).

Chapitre 3

Paragenèses minérales et nature des fluides

Chapitre 3 : Paragenèses minérales et nature des fluides

Ce chapitre est dédié à la compréhension de l'histoire diagénétique complexe des gisements stratiformes de fluorine de la bordure sud-est du bassin de Paris et de Bourgogne, au cours de laquelle un épisode minéralisateur a été reconnu et contraint dans le temps précédemment. Le chapitre a pour objectif d'identifier les différentes phases minérales reconnues pour chacun des gisements étudiés et d'élaborer une paragenèse générale détaillée représentative de l'ensemble des gisements stratiformes de nature carbonatées et gréseuses du bassin de Paris et de Bourgogne. Cette étude pétrographique détaillée sera complétée par une étude microthermométrie consacrée aux inclusions fluides identifiées dans les cristaux de fluorine et de barytine des différents gisements. L'ensemble de ces résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique qui a pour objectif de contraindre les processus de mise en place de la fluorine lors de la formation d'un gisement stratiforme spatialement lié à une discordance, dans des encaissants de nature et d'âges différents. Les différentes séquences paragenétiques identifiées seront également discutées à la lumière de la nature et de la température des fluides minéralisateurs. Des descriptions détaillées des affleurements seront réalisées à la suite de l'article afin d'apporter des précisions sur les descriptions des affleurements, des forages et autres échantillons abordées dans ce travail.

1. Séquences paragénétiques et nature des fluides minéralisateurs des gisements stratiformes de fluorine de Bourgogne.

ARTICLE 2 – Genetic constraints on world-class carbonate- and siliciclastic-hosted stratabound fluorite deposits in Burgundy (France) inferred from mineral paragenetic sequence and fluid inclusion studies



Contents lists available at ScienceDirect

Ore Geology Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/oregeorev

Genetic constraints on world-class carbonate- and siliciclastic-hosted stratabound fluorite deposits in Burgundy (France) inferred from mineral paragenetic sequence and fluid inclusion studies

Morgane Gigoux ^{a,b}, Benjamin Brigaud ^{a,*}, Maurice Pagel ^a, Guillaume Delpech ^a, Catherine Guerrot ^b, Thierry Augé ^b, Philippe Négrel ^b

^a GEOPS, Université Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, Rue du Belvédère, Bât. 504, 91405 Orsay, France

^b BRGM, 3 Avenue Claude-Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 May 2015

Received in revised form 12 September 2015

Accepted 14 September 2015

Available online 25 September 2015

Keywords:

Stratabound

Unconformity-related

Fluorite

Paragenesis

Fluid inclusions

France

ABSTRACT

Stratabound fluorite deposits occur at the unconformity between the Variscan crystalline basement and the Mesozoic sandstone, conglomerate, limestone, and dolomite rocks of the Morvan Massif in central Burgundy. This study describes their petrographic characteristics in an attempt to determine the nature and temperature of mineralizing fluids in order to better understand the fluid migrations that led to massive stratabound fluorite deposition. The general paragenesis encompasses two major mineralizing events causing a succession of fluorite, barite, and quartz in all deposits. The two mineralizing events were preceded by two corrosion (dissolution or karstification) events affecting both the dolomite host rock at Pierre-Perthuis and Marigny-sur-Yonne and the limestone host rock at Courcelles-Frémy with the creation of 1–10 m cavities and microscopic vugs. At Antully, the blocky calcite initially cementing the sandstone was partially dissolved. Microthermometric data on aqueous two-phase inclusions attest to CaCl_2 -rich fluids giving rise to fluorite deposition in the Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémy, and Antully deposits. Homogenization temperatures range from 80 to 100 °C at Pierre-Perthuis and Courcelles-Frémy, with sporadically higher temperatures. The range of CaCl_2 contents is 6.5–15 wt.% at Pierre-Perthuis, 1.7–9.4 wt.% at Courcelles-Frémy, and 1.6–16.3 wt.% at Antully. The thermal history of the northwestern Morvan, compiled from organic matter, clay minerals and apatite fission track data indicates that the temperatures in fluorite and barite are higher than the maximum temperature recorded in sediments. This implies deep ascendant hydrothermal brine circulation during the Early Cretaceous. The impermeable cap rock retained the ascendant hydrothermal brine and allowed the deposition of massive fluorite stratabound mineralizations.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dill (2010) identified three main types of fluorite deposits: (1) fluorite deposits associated with magmatic rocks such as carbonatites; (2) structure-related including mineralization in breccias and veins or unconformity-related fluorite deposits; (3) sedimentary such as Mississippi Valley-type (MVT) deposits, forming stratabound fluorite associated with a major Pb–Zn sulfide stage. In France, stratabound fluorite deposits exhibit distinctive characteristics and occur at the unconformity between a Paleozoic basement and Mesozoic siliciclastic or carbonate rocks in the central part of Burgundy, around the Morvan Massif. In spite of their economic importance (5.5 million tons of fluorite), the fluid circulation and depositional processes controlling the formation of the

stratabound fluorite deposits spatially associated with the unconformity around the Morvan Massif are poorly understood. Early investigations of these fluorite deposits including sedimentological and stratigraphic studies were synthesized by Soulé de Lafont and Lhégu (1980). This work highlighted (1) the different lithology of the host rocks associated with litho-stratigraphic control, (2) the position of the fluorite deposits along paleo-coastlines around a paleo-island at the onset of the Late Triassic and Early Jurassic, and (3) the association between fluorite mineralization, silicification, and the structural context. According to these authors, the fluorine and silica originated from leaching of various sedimentary formations in the basin, especially the clay formations, or leaching of granitic regoliths, as also suggested by Davaine (1980). The previous K–Ar ages obtained on adularia associated with the fluorite vein at Voltennes in the crystalline Morvan Massif are 172 ± 2.5 Ma (Baubron et al., 1980) and 178.3 ± 5 Ma (Joseph et al., 1973), recalculated using the decay constant of Steiger and Jäger, (1977). Soule de Lafont and Lhégu (1980) propose that the stratabound fluorite

* Corresponding author at: Bâtiment 504, Rue du Belvédère, 91405 Orsay Cedex.
E-mail address: benjamin.brigaud@u-psud.fr (B. Brigaud).

deposits hosted in Mesozoic carbonate or siliciclastic sediments were also formed during the Early Jurassic because of the occurrence of silicified pebbles in the Hettangian sediments. In the F–Ba Chaillac deposit, an Hettangian syngenetic model has also been suggested by the presence of barite pebbles in barite-cemented Hettangian sandstone (Sizaret et al., 2003). A connection was also proposed by Sizaret et al. (2003, 2004) between the Rossignol vein in the basement and the Redoutières stratiform deposit at Chaillac.

A recent Sm–Nd dating of the Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit indicates an Early Cretaceous age (Gigoux et al., 2015) prompting reconsideration of the syngenetic model suggested by previous studies (Soulé de Lafont and Lhégu, 1980; Davaine, 1980; Nigon, 1988; Sizaret et al., 2009). The nature of the mineralizing fluids and the changing nature of the fluid(s) related to the environmental system over time in the fluorite stratabound-type deposits associated with the unconformity are still poorly constrained, in contrast to the well-defined fluorite vein-type deposits of the French Massif Central. The F–Ba (Pb–Zn) vein-type deposits in the French Massif Central (Sizaret et al., 2004; Cathelineau et al., 2012), Germany (Meyer et al., 2000; Schwinn and Markl, 2005; Dill et al., 2012), Spain (Sanchez et al., 2010; Galindo et al., 1994; Piqué et al., 2008) and England (Gleeson et al., 2001) have been attributed to hydrothermal activity during Jurassic and Cretaceous extensional rift regimes related to the opening of the Tethyan or Atlantic Oceans and involve mineralizing fluids that have similar geochemical characteristics to MVT deposits (Leach et al., 2001). The origin of brines derived from seawater and/or meteoric water within the basement during deep circulation has often been considered as a mixing of two or more fluids leading to the formation of Pb–Zn–F–Ba–U deposits (Boiron et al., 2010). The mineralizing fluids responsible for the genesis of the fluorite vein deposits in western Europe are typically moderately to highly saline, CaCl_2 – NaCl -rich brines at temperatures in the range of 70–200 °C (Sizaret et al., 2004; Boiron et al., 2010; Sanchez et al., 2010). In contrast to sulfide-rich Pb–Zn MVT deposits, the stratabound fluorite deposits are typically fluorite-rich and sulfide-poor and are hosted in different rock types such as dolomites, limestones, sandstones, and conglomerates. Genetic models for sulfide-rich Pb–Zn MVT deposits suggest that ore fluids were derived mainly from evaporated seawater and were driven within carbonate platforms by large-scale geodynamic events (Leach et al., 2010). The models suggest that low concentration of reduced sulfur sedimentary brines were capable of extracting metals from a variety of rock types, including basement rocks of various compositions, weathered regolith, basal sandstones, and/or carbonate aquifers (Leach et al., 2010). Dill et al. (2012) suggest that the ore fluids in the unconformity-related fluorite vein-type deposits were derived from granitic and gneissic brine sources. The precipitation of hypogene ore minerals, from sedimentary solutions and/or convectively circulating fluids near the unconformity, was due to steep hydraulic and chemical gradients between the basement and its overburden. The aim of this study is to (1) describe and compare the petrographic features of carbonate- and siliciclastic-hosted fluorite deposits in order to better understand stratabound fluorite deposition processes in relation to the nature of host rocks, and (2) determine the nature and temperature of mineralizing fluids in order to better understand the characteristics of fluid migrations leading to massive stratabound fluorite deposition. The comparison of detailed descriptions of mineral assemblages occurring within dolomite, limestone, sandstone, and conglomerate fluorite deposits allows us to highlight the similarities or differences in the replacement/precipitation processes and mineral sequences at the scale of deposits and/or at the regional scale. The microthermometric characterization study of fluid inclusions provides a better understanding of the temperature/salinity regime required for fluorite, barite, and quartz deposition in dolomite, limestone, sandstone, and conglomerate. The microthermometric data at the deposit scale will be included in the global thermal history of the Paris Basin (Uriarte, 1997; Barbarand et al., 2013) to better constrain the origin of the mineralizing fluids. Hence, the diagenetic changes in the type of mineralization in the different deposits over time will be discussed in light of the chemical factors and processes

controlling fluorite deposition on the basis of temperature and salinity conditions.

2. Geological settings, stratigraphic and mineralizing framework

In the central part of Burgundy, the Paleozoic Morvan Massif, made of plutonic, metamorphic, sedimentary and volcano-sedimentary rocks, is bounded by Mesozoic sedimentary formations (Figs. 1 and 2). The Morvan Massif is composed of two main granitic batholiths (the Luzy and Settons batholiths). The Luzy batholith in the southern Morvan Massif comprises a granodiorite massif, biotite granite massifs, and two-mica granite massifs (Rolin and Stussi, 1991; Figs. 1 and 2). The Settons batholith is composed of biotite granites and the two-mica granite of Pierre-qui-Vire (Carrat, 1969).

These two batholiths are separated by a synclinal of (1) Tournaisian volcano-sedimentary deposits, (2) Visean lava flow deposits, and (3) microgranite veins (Fig. 1). A third granitic unit that crops out in the northern Morvan Massif is constituted by the two-mica granite of Avallon (Fig. 1). This unit is separated from the Settons batholith by Paleozoic gneisses forming the Chastellux-sur-Cure metamorphic complex (Caillière et al., 1968; Fig. 1). Around the Morvan Massif, six main stratabound fluorite deposits have been previously recognized and are spatially related to the unconformity between the Paleozoic crystalline basement and the Mesozoic sedimentary formation (Soulé de Lafont and Lhégu, 1980; Fig. 2).

In the northwestern part of the Morvan Massif, the Pierre-Perthuis fluorite deposit is located above the two-mica granite basement (Figs. 1, 2, and 3). The main fluorite mineralization forms geodic cavities hosted by the Late Triassic Assise de Chitry Formation, which is a 4–8 m-thick Carnian/Norian dolomite formation (Figs. 2 and 3). The Assise de Chitry Formation is entirely silicified (Fig. 3). The upper part of the well-preserved two-mica granite is overlain by altered granite varying from 50 cm to 3 m in thickness with decimeter-scale strata of black microquartz vein (Fig. 3). Core drills display numerous karstic cavities filled by fluorite and barite (Soulé de Lafont and Lhégu, 1980). The deposit is divided into two areas by the Cure river valley: (1) Bois de l'Epenay (0.23 km²) and (2) Bois Dampierre (0.25 km²; Fig. 4A). The Pierre-Perthuis fluorite reserves are estimated at 1.4 million tons (Soulé de Lafont and Lhégu, 1980). Adding the 0.6 million tons of fluorite of the Pontaubert deposit makes the northwestern part of the Morvan Massif the most important in terms of fluorite tonnage with 2 million tons. The Pierre-Perthuis fluorite deposit is located near the Fontaines Salées thermo-mineral springs (Fig. 4A), which emerge along a NE–SW transverse fault that intersects the N–S Pierre-Perthuis fault (Fig. 4A, Rislér, 1974).

The Marigny-sur-Yonne fluorite deposit, 20 km south of the Pierre-Perthuis deposit, has been studied in detail with samples from the Toyot quarry (Fig. 4B). In terms of fluorite tonnage, the Marigny-sur-Yonne deposit is one of the major fluorite deposits (0.5 million tons) along the western edge of the Morvan Massif with the Egrevil deposits (0.4 million tons; Soulé de Lafont and Lhégu, 1980). It is located near a N–S fault where the Paleozoic basement to the west and the Pliensbachian sedimentary formations are in contact (Soulé de Lafont and Lhégu, 1980, Fig. 4B). The fault offset is about 50 m (Soulé de Lafont and Lhégu, 1980). In the ancient Toyot quarry, the 3–4 m-thick Assise de Chitry Formation exhibits intense silicification and mineralization in fluorite, filling geodic and karstic cavities up to several meters in size (Lhégu, 1978; Soulé de Lafont and Lhégu, 1980). The fluorite contents can reach about 60% in these large cavities. The Toyot quarry produced about 10,000 tons of fluorite during the twentieth century (Soulé de Lafont and Lhégu, 1980; Gourault, 1999). The basement is composed mainly of rhyolitic rocks (Fig. 2). Some 4 km south of the Marigny-sur-Yonne deposit, the Chitry-les-Mines deposit has also been studied with samples taken from the Mézière-Chaumont quarry. This deposit produced 30,000 tons of galena and sphalerite and tens of tons of silver during the

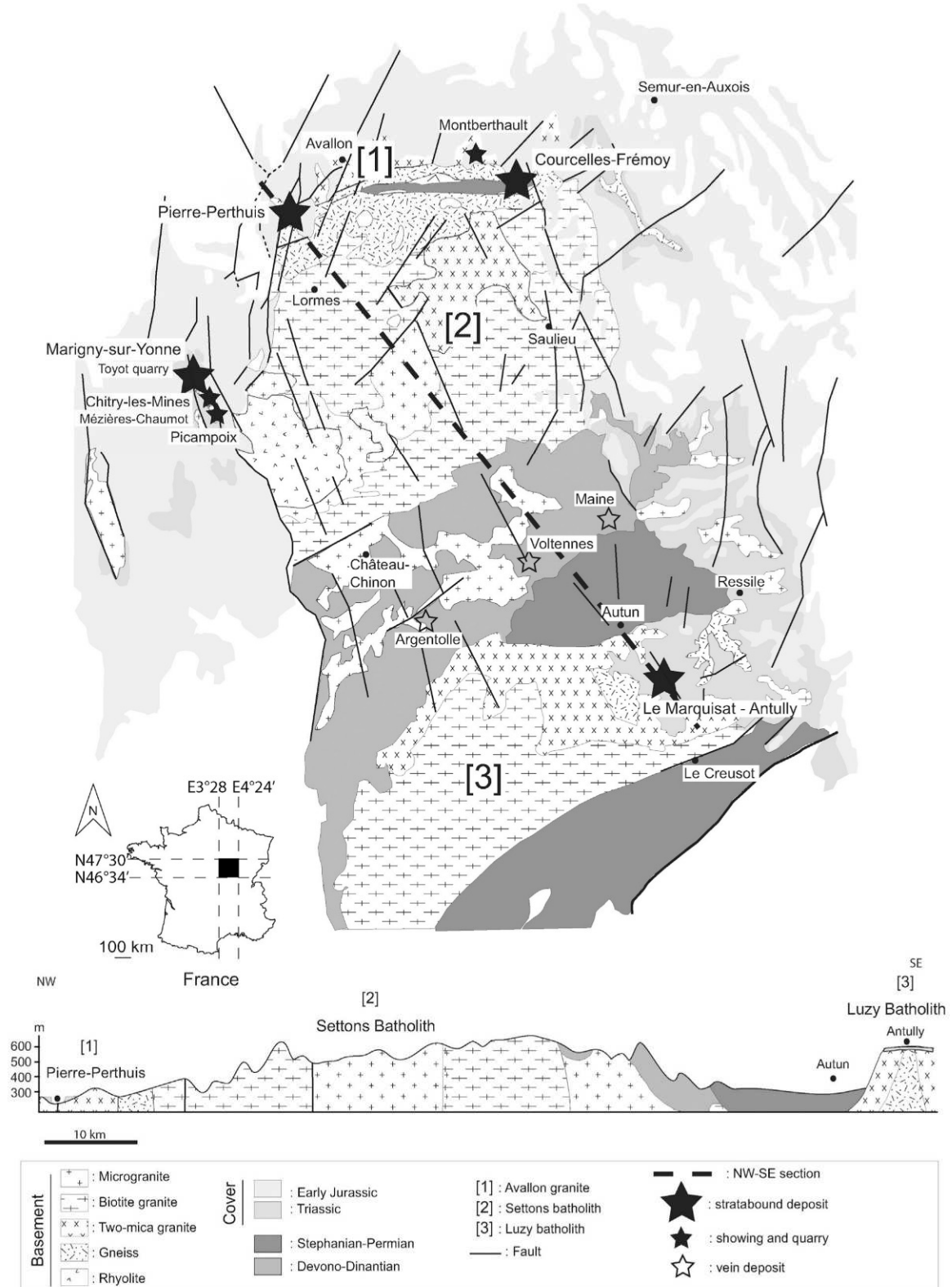


Fig. 1. Geological map of the Morvan Massif with the location of stratabound and vein types fluorite deposits (modified after Soulé de Lafont and Lhégu (1980)).

fifteenth and sixteenth centuries (Burnol and Lhégu, 1957). The Picampoix quarry, located 5 km south of Chitry-les-Mines (Fig. 1), is characterized by two types of granite (Delfour and Guerrot, 1997). In the

northern part of the Morvan Massif, the Courcelles-Frémoy fluorite deposit is hosted in early Jurassic limestones, above a basement composed of gneisses and Stephanian clastic and coal deposits (Figs 1 and 2). The

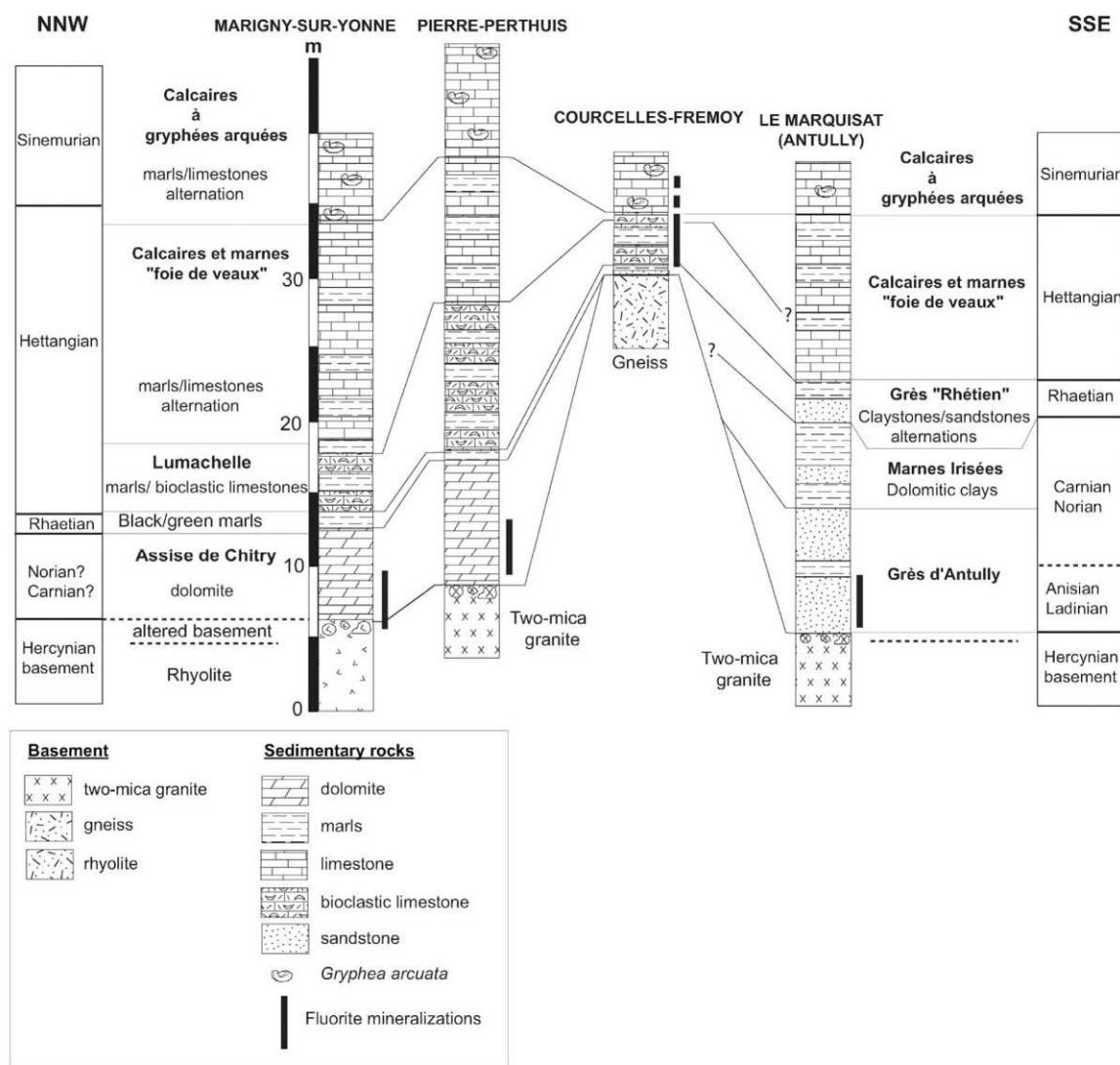


Fig. 2. Stratigraphic framework of the stratabound fluorite deposits in Burgundy, modified after Soulé de Lafont and Lhégu, (1980).

Courcelles-Frémy fluorite deposit is divided into two main areas, which are cross-cut by the Serein river valley, (1) Villars-Frémy (0.3 km²) and (2) Thostes (0.2 km²; Fig. 4C, Soulé de Lafont and Lhégu, 1980). It is also located close to a fault that shows a small throw but a significant regional extension (Soulé de Lafont and Lhégu, 1980; Boirat et al., 1980). The reserves are estimated at 1 million tons of fluorite. The mineralized area is about 2 m thick at Villars-Frémy and about 1.60 m at Thostes (Lhégu, 1978; Boirat et al., 1980). The major part of the mineralization is located in a grainstone facies composed of ooids, bivalves, gastropods, and echinoderms (Boirat et al., 1980), corresponding to the upper part of the Lumachelle Formation dated from the Hettangian (Dommergues, 2012, Fig. 2). The Calcaire à gryphées arquées, dated at the Sinemurian, is also mineralized by yellow fluorite cubes or galena cube, which fill dissolved bivalves of several centimeters in size (Boirat et al., 1980). At Montberthault, about 1 km north of Courcelles-Frémy, the first limestone bed above the two-mica granite is highly silicified and contains geodes of several centimeters in size filled by white barite.

In the southeastern part of the Morvan Massif, the Antully fluorite deposit is hosted by late Anisian/early Ladinian conglomerates and/or sandstones (Grès d'Antully Formation) overlying gneisses and the two-mica granite of the Luzu batholith and gneissic rocks (Figs

1 and 2). This siliciclastic-hosted fluorite deposit is composed of two mineralized areas (Fig. 2): (1) Le Marquisat (0.3 km², 1.2 million tons of fluorite) and (2) La Charbonnière (0.4 million tons of fluorite; Fig. 4D). In France, the Antully fluorite deposit forms the second largest fluorite deposit in terms of tonnage (1.6 million tons of fluorite), after the Pierre-Perthuis/Pontaubert fluorite deposits (2 million tons of fluorite).

A recent study of the stratabound fluorite deposit of Pierre-Perthuis (dating of geodic fluorite by the Sm–Nd method) suggests an Early Cretaceous mineralizing event (130 ± 15 Ma; from Berriasian to mid-Aptian; Gigoux et al., 2015). Extensional tectonics related to the rifting phase in the Bay of Biscay, in the Pyrenean Zone and to the opening of the Ligurian Sea characterize the western European lithospheric deformation during the Early Cretaceous. This global extensional tectonics induced uplifts along the Paris Basin borders at the origin of fluid circulations (Guillocheau et al., 2000; Brigaud et al., 2009; Gigoux et al., 2015).

3. Materials and methods

In order to define the paragenetic succession within the fluorite deposits of Burgundy, conventional petrographical analysis was

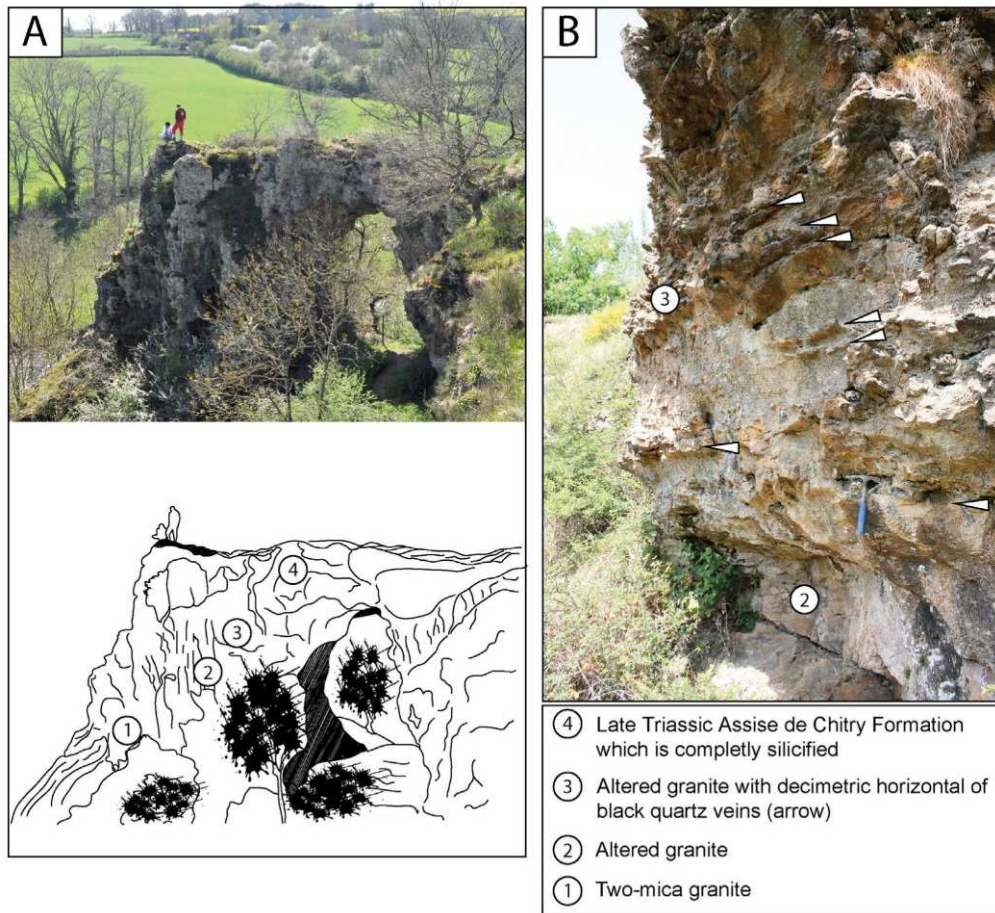


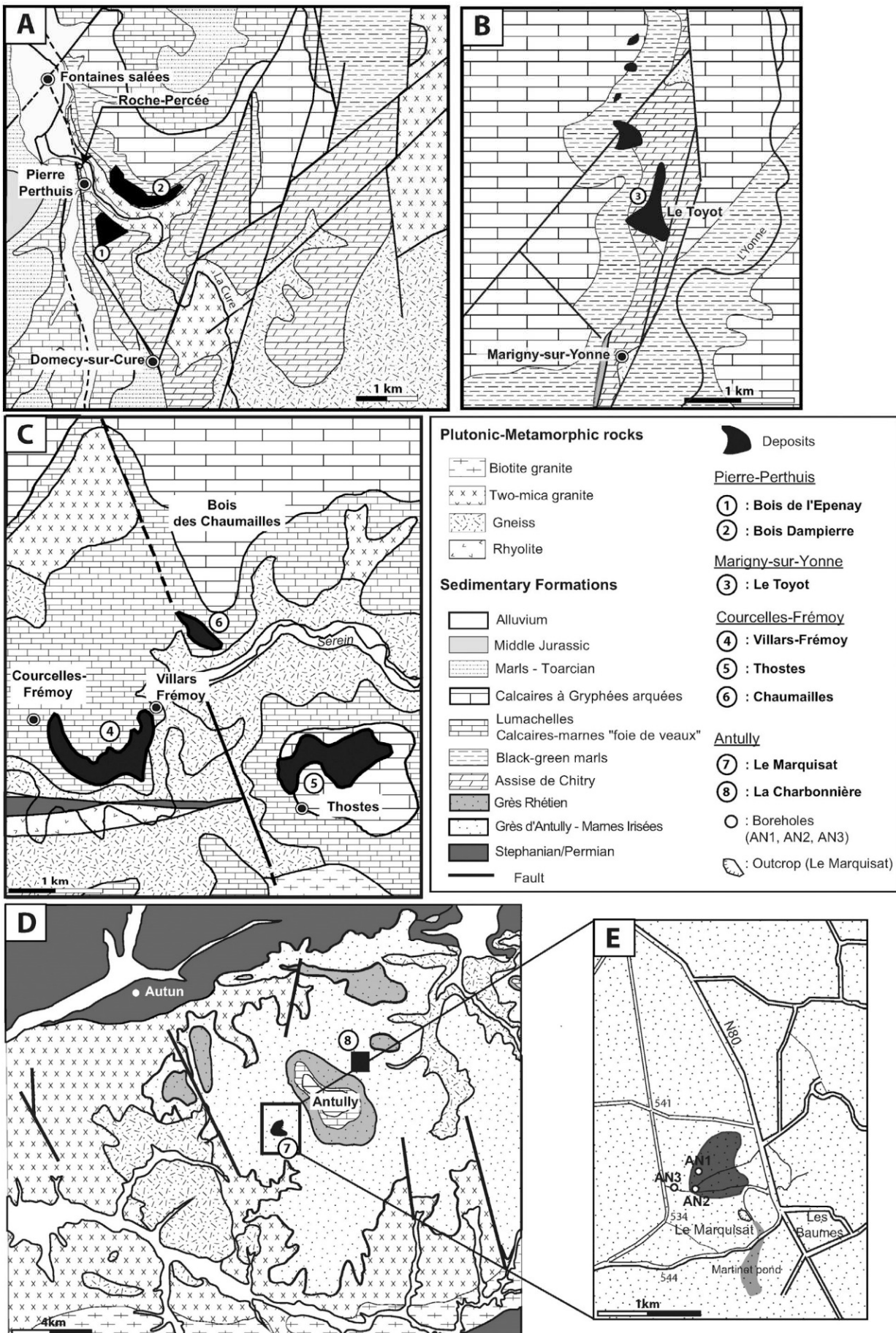
Fig. 3. A – La Roche Percée outcrop along the Cure river in the vicinity of the Pierre-Perthuis fluorite deposit (location on map Fig. 4A). B – The three main units at Pierre-Perthuis: (1) the two-mica granite; (2) and (3) the altered granite; (4) the Assise de Chitry Formation.

conducted in the field from seven outcrops and three cores (An1, An2, An3; Fig. 4E) and by detailed microscopy on thin sections. Eighty-two samples were collected from these outcrops and cores, and a total of 150 double-polished thin sections (30 μm) were made from these samples. Samples from outcrops and cores are distributed as follows: (1) 17 samples along the Cure River at the Pierre-Perthuis fluorite deposit, (2) 8 samples from the ancient quarry at Toyot in the Marigny-sur-Yonne fluorite deposit, (3) 6 samples from the ancient quarry of Mézières-Chaumot near the Chitry-les-Mines fluorite showing, (4) 11 samples from the Picampoix quarry near the Marigny-sur-Yonne fluorite deposits, (5) 4 samples from the Montberthault outcrop near the Courcelles-Frémy fluorite deposit, (6) 3 samples from the high-speed railway cutting and 5 samples from an outcrop at the Courcelles-Frémy fluorite deposit, and (7) 10 samples from the Le Marquisat quarry and 18 samples from the three core-drills. The 150 doubly-polished thin sections were observed using optical, cathodoluminescence (CL), and scanning electron microscopes (SEM). Cathodoluminescence microscopy was conducted using a BX41 Olympus microscope coupled with a QIMAGING QICAM digital video camera and a cold-cathode operating at 14 kV and a beam current of 100–200 μA . More details about the cathodoluminescence signification in terms of chemical elements can be found in Baele et al. (2012). Scanning electron microscopy investigations

were performed using a Philips XL30 SEM equipped with an energy dispersive spectrometer (Synergie4 PGT) for semi-quantitative element analysis, operating at 20 kV and with a beam current of 1.50 nA.

The microthermometric observations were conducted using a Linkam MDS600 semi-automatic gas-flow freezing–heating stage associated to a Leica DM2500 microscope. Synthetic fluid inclusions were used to calibrate the stage to ensure the accuracy of measurements (pure H_2O , CO_2 – H_2O , and NaCl – H_2O). Salinity of the two-phase aqueous inclusions was calculated from the melting temperature of ice ($T_{\text{m,ice}}$) and the eutectic melting temperature (T_e) using the equation of Steele-MacInnis et al. (2011), expressed as weight percentage (wt.%) of CaCl_2 . A total of 148 fluid inclusions were observed, 131 of which were analyzed in three geodic and euhedral fluorite crystals at Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémy, and Antully and 17 in four barite crystals within the Pierre-Perthuis and Courcelles-Frémy fluorite deposits. These fluid inclusions were studied on 13 doubly-polished sections. At Antully, the fluid inclusions within fluorite were analyzed from boreholes AN1 and AN2. All the studied fluid inclusions in fluorite crystals contain vapor bubble and aqueous liquid phases (liquid–vapor). For the microthermometric study of barite, metastable one-phase aqueous fluid inclusions were soaked in liquid nitrogen and suddenly removed to bring out the vapor bubble. Laser Raman

Fig. 4. Detailed geological map of the stratabound fluorite deposits (modified after Soulé de Lafont and Lhégu (1980) and Gourault (1999)). (A) Pierre-Perthuis deposit; (B) Marigny-sur-Yonne deposit; (C) Courcelles-Frémy deposit; (D) Antully deposit; (E) location of the three boreholes (AN1, AN2, and AN3) related to the Le Marquisat deposit at Antully.



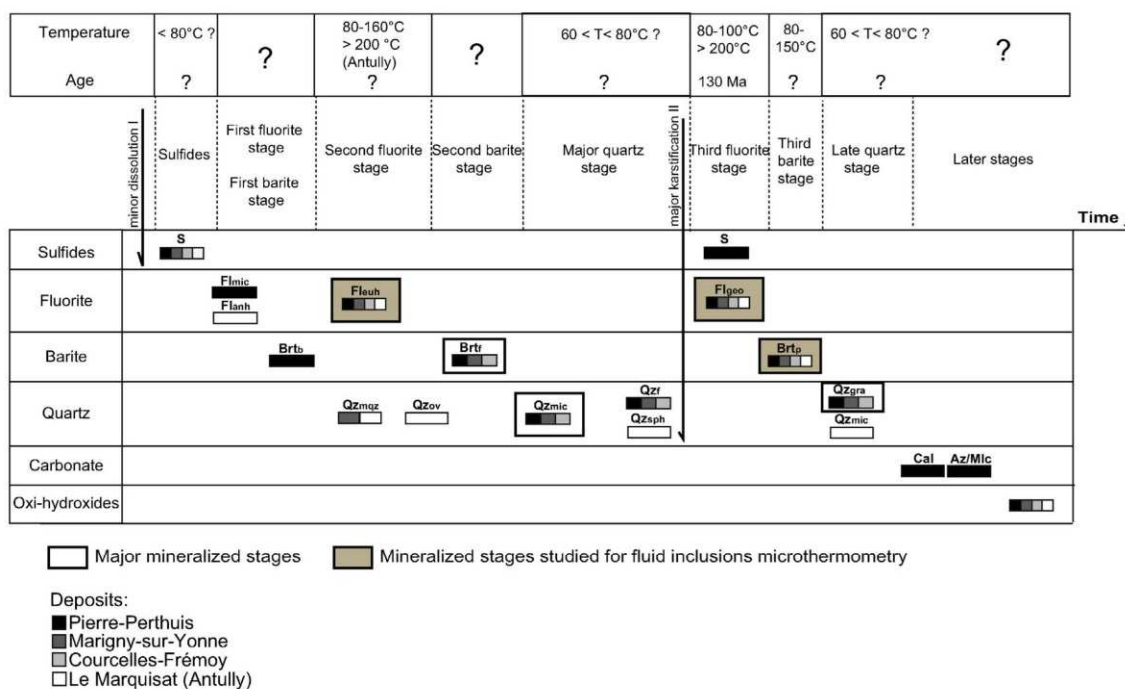


Fig. 5. General paragenesis of the stratabound fluorite deposits in Burgundy. The different stages (highlighted by boxes) are the major mineralized stages corresponding to paragenetic cycles.

spectrometric analyses were conducted using a Horiba-Jobin Yvon HR800 microspectrometer at the University of Lille 1. The argon ion laser wavelength during measurement was 532.4 nm. Three fluorite crystals from the Pierre-Perthuis and Antully deposits were analyzed by laser Raman and four fluid inclusions were studied to detect the presence of gas species. The target gases were carbone dioxide gas (1280 cm^{-1} and 1390 cm^{-1}), nitrogen (2330 cm^{-1}), and methane ($2915\text{--}20\text{ cm}^{-1}$).

4. Results

4.1. Petrographic characteristics of the Burgundy fluorite deposits

The paragenetic sequence described below was established on the basis of overprinting and cross-cutting relationships using optical microscopy, core and field observations (Fig. 5). Petrographic characteristics of diagenetic events are summarized in Table 1 and include general characteristics, cathodoluminescence, and occurrences. According to the lithology of host-rocks, the deposits are grouped into three types: (1) the dolomite-hosted fluorite deposits including Mézières-Chaumont, the Toyot quarry at Marigny-sur-Yonne, Chitry-les-Mines and Pierre-Perthuis; (2) the limestone-hosted fluorite deposits, represented by Courcelles-Frémoy and Montberthault outcrops and (3) the sandstone/conglomerate-hosted fluorite, represented by the Le Marquisat at Antully.

4.1.1. Dolomite-hosted fluorite deposits

• Host rock – The Assise de Chitry is a well-developed dolomitic formation in the western and northwestern part of the Morvan Massif (Fig. 4A). In the Mézières-Chaumont quarry, the dolomitic host rock is composed of rhombohedral crystals of micro-dolomite ($<10\text{ }\mu\text{m}$). The vertical lithological succession in the Mézières-Chaumont quarry displays a massive dolomite of about 1.5 m in thickness containing pebbles of two-mica granite, mineralized geodes, and scattered galena cubes. It is overlain by a 3 m-thick dolomite unit composed of beds (5 cm-thick) rich in galena and quartz crystals. In the Toyot quarry, large

caverns are filled with karstic deposits that form fluorite-rich lenses in the dolomitic host rocks. Under cathodoluminescence microscopy, the dolomite crystals display a non-luminescent core and a bright-red luminescent rim (Fig. 6A). At the Picampoix quarry, the host rock is composed of euhedral to anhedral crystals of micro-dolomite ($<10\text{ }\mu\text{m}$). Under cathodoluminescence microscopy, the dolomite luminesces bright orange.

- Sulfides (S) – This early stage is mainly composed of galena, sphalerite, and pyrite. Within the Chitry-les-Mines fluorite showing, the sulfide stage is exceptionally well developed, which contrasts with the other fluorite deposits (Table 1). Three stages of galena associated with two stages of sphalerite and one stage of pyrite are observed. The first galena stage displays cubes of galena that are several millimeters to centimeters in size (Fig. 6B) and the first sphalerite stage displays a brown colloform sphalerite measuring several millimeters. Under cathodoluminescence, the first galena stage appears non-luminescent while the first sphalerite stage luminesces bright red/orange (Fig. 6C). The second sulfide stage is characterized by crystals of galena and euhedral sphalerite which are of micrometric size (about $20\text{ }\mu\text{m}$) and they developed in microfractures. The pyrite stage is composed mainly of euhedral crystals and crystals having framboidal forms ($<20\text{ }\mu\text{m}$) and more rarely measuring several millimeters to a centimeter or so in size. The sulfide stage is minor within the Pierre-Perthuis and Marigny-sur-Yonne fluorite deposits and at the Picampoix quarry. A major brecciation, karstification, and dissolution event altered the carbonate host rock before the sulfide stage at Marigny-sur-Yonne (Fig. 6D) and after the deposition of sulfide within the dolomite-hosted fluorite deposit of Pierre-Perthuis.
- Microcrystalline fluorite (Fl_{mic}) – This stage consists of purple microcrystalline fluorite ($<10\text{ }\mu\text{m}$) and is developed in the Pierre-Perthuis fluorite deposit only. It is observed either in the Assise de Chitry Formation or in the altered granite unit. This fluorite is volumetrically minor (Fig. 5 and Table 1).
- Blade-shaped barite (Br_b) – This stage is developed exclusively in the Pierre-Perthuis fluorite deposit. This first barite stage consists of white to yellow blade-shaped crystals of $200\text{ }\mu\text{m}$ to a centimeter long

Table 1

Summary of petrographical characteristics of the different mineralized stages in the general paragenesis for the stratabound fluorite deposits in Burgundy.

Mineral	Stage	Color type	Morphology	CL	Occurrence
Dolomite	Host-rock	Beige	Rhomboedral crystals (<10 µm)	Non-luminescent core, bright-red luminescent rim	Chitry-les-Mines
			Micro-dolomite with anhedral to euhedral crystals (<10 µm)	Bright-orange luminescent	Picampoix
Calcite	Host-rock	Translucent	Calcite cement made of granular crystals (200–500 µm)	Bright orange luminescent	Antully
			Blocky calcite crystals (<50 µm), isopachous cement	Orange luminescent, red luminescent	Courcelles-Fré moy, Montberthault
Galena	Sulfide (S)	Dark lead gray	Euhedral crystals (50 µm to few millimeters)	Non-luminescent	All deposits and showings, common at Chitry-les-Mines, Marigny-sur-Yonne and Picampoix
Sphalerite	Sulfide (S)	Brown	Euhedral crystals (20 µm), collomorph	Bright red/orange	common at Chitry-les-Mines and Marigny-sur-Yonne
Pyrite	Sulfide (S)	Pale brass yellow	Euhedral (20 µm to millimeters) and/or framboid crystals (20 µm)	Non-luminescent	All deposits and showings
Fluorite	Microcrystalline Fluorite (Flmic)	Purple	Microcrystalline fluorite (<10 µm)	Dark blue luminescent	Only at Pierre-Perthuis
	Anhedral fluorite (Flanh)	Translucent	Anhedral fluorite (<20 µm) in contact with detrital grains	Blue luminescent	Only at Antully
	Euhedral fluorite (Fleuh)	Brown	First euhedral fluorite crystals (200 to 500 µm)	Large light or dark blue luminescent core/fine light or dark blue luminescent external rims	Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy, Chitry-les-Mines antully
	Geodic fluorite (Flgeo)	White/yellow honey translucent	Concentric zoned euhedral fluorite crystals (100–200 µm)	Light or dark blue luminescent core, large dark blue rim or thin light blue rim	All deposits
Barite	Blade-shaped barite (Brbt)	White	Mainly geodic euhedral or prismatic fluorite crystals (500 µm to centimeters)	Dark blue to non-luminescent	Common at Pierre-Perthuis
	Fan-shaped barite (Brtf)	White	Anhedral barite to isolated bladed forms (20 µm to millimeters)	Dark blue to non-luminescent	All deposits
	Large pink barite (Brtp)	Pink	Isolated anhedral to thin-bladed and/or large fan-shaped crystals	Dark luminescent	All deposits
Quartz	Micro-quartz (Qzmqz)	Translucent	Broad bladed and fan-shaped barite crystals in geode, or in dissolved cavities in bioclasts	Dark blue luminescent	Antully and Marigny-sur-Yonne
	Quartz overgrowth (Qzov)	Milky white to translucent	Prismatic micro-quartz crystals (<50 µm), inclusions of isolated micron hexagonal quartz crystals in fluorite	Non-luminescent	Only at Antully
	Microcrystalline quartz (Qzmic)	Translucent	Quartz overgrowth (100–200 µm)	Dark-red/brown luminescent	Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy, Antully
	Spherulitic quartz (Qzsph)	Brown and white	Microcrystalline quartz (<10 µm)	Dark blue luminescent with non-luminescent zonations	Only at Antully
	Fringe of micro-quartz (Qzf)	Translucent	Spherulitic quartz and chalcedony (200 µm)	Non-luminescent	Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy
	Granular quartz (Qzgra)	Translucent	Prismatic micro-quartz crystals (<50 µm)	Brown luminescent to non-luminescent	Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy
Azurite/ Malachite Oxi-hydroxides	Az/Mlc	Blue/green	Granular quartz crystals (200–500 µm), pyramidal quartz crystals (few millimeters)	Non-luminescent	Pierre-Perthuis and Chitry-les-Mines
		Brown/red	Open space and fracture filling of malachite and azurite (500 µm)	Non-luminescent	All deposits
			Iron/manganese oxides (<20 µm), fibrous shape		

(Fig. 6E). Under cathodoluminescence microscopy, the Brt_i luminesces dark blue.

- Euhedral fluorite (F_{leuh}) — This stage corresponds to the first euhedral fluorite stage. The disseminated fluorite crystals in the Assise de Chitry Formation are cubic white/brown crystals with many solid inclusions (Fig. 6F). This stage consists of cubes of 50 µm up to a millimeter or so in size (200 to 500 µm on average) with a dark-blue luminescent core surrounded by a rim composed of (1) a luminescing light blue band, (2) a thin to broad dark-blue band, and (3) a light-blue luminescing band for the Pierre-Perthuis and Chitry-les-Mines deposits (Fig. 6C, G). Isolated cubic crystals in the host rock suggest mineralogical replacement from dolomite to fluorite at the microscale (Fig. 6G). Cubic crystals of F_{leuh} in vugs suggest dissolution followed by fluorite filling (Fig. 7A).

- In the Marigny-sur-Yonne fluorite deposit, this first stage consists of fluorite cubes (200–500 µm) that are rich in inclusions and appear light blue under cathodoluminescence. The inclusions in the fluorite consist mainly of hexagonal quartz prisms (Qz_{mqz} of few µm in size) that are contemporaneous with the first fluorite stage (F_{leuh}).
- Fan-shaped barite (Br_{tf}) — This barite stage is scarce at Marigny-sur-Yonne, contrary to the Pierre-Perthuis deposit where this stage consists of large fan-shaped crystals (mm to cm in size) in the host rock. This stage is characterized by anhedral (a few µm in size) to fan-shaped crystals (up to 50 µm) at Marigny-sur-Yonne and Chitry-les-Mines.
- Microcrystalline quartz (Qz_{mic}) — At Pierre-Perthuis, the primary dolomite host rock and the upper part of the altered granite are entirely silicified and for the most part black and brown in color (Figs 3B

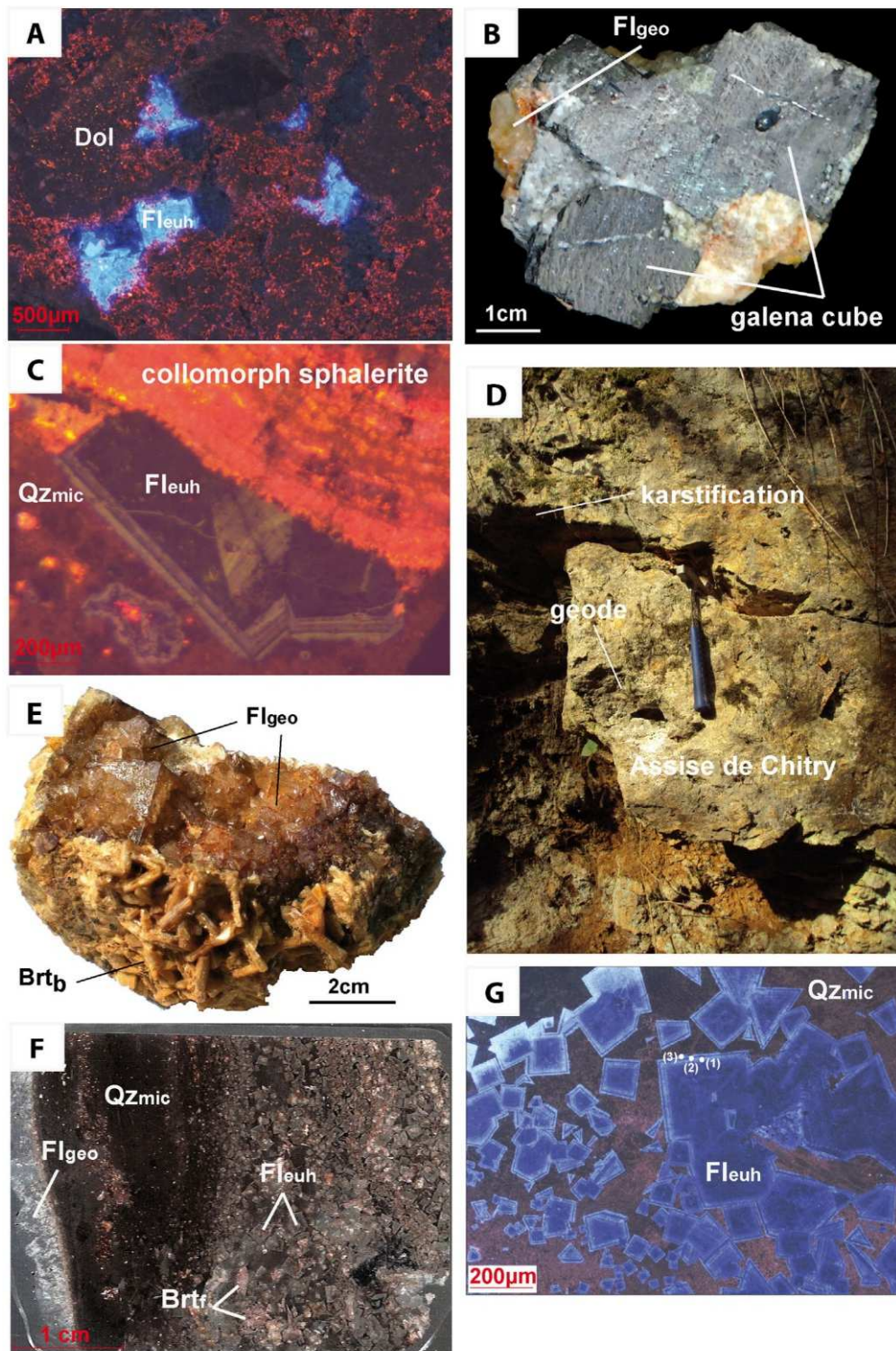


Fig. 6. Photographs of samples from the stratabound dolomite-hosted deposits. (A) CL observation of dolomite (Dol) host rock and euhedral fluorite (Fleuh) crystals from Chitry-les-Mines; (B) galena sample from Marigny-sur-Yonne; (C) CL observation of collomorph sphalerite associated with euhedral fluorite and microcrystalline quartz (Qzmic) from Chitry-les-Mines; (D) pluri-decimeteric karstic cavity in the Assise de Chitry Formation from the Toyot quarry; (E) geodic fluorite (cubes) with bladed barite from the Pierre-Perthuis deposit (Daniel Leroy sample); (F) thin section of sample PP5 showing disseminated euhedral fluorite and fan-shaped barite (Brtr) in the microcrystalline quartz. The white geodic fluorite crystals (Flgeo) grew after these mineralized stages; (G) CL observations of disseminated euhedral fluorite in microcrystalline quartz;

and 6F). In the altered granite, the distribution of the silicification forms strata up to several decimeters thick (Fig. 3B). This widespread silicification corresponds to the crystallization of microcrystalline

quartz (<10 μm), which is well developed at Pierre-Perthuis and Marigny-sur-Yonne. The Qzmic luminesces dark red/brown under cathodoluminescence (Fig. 6G). At Chitry-les-Mines and Picampoix,

the first stage of quartz displays micro-crystals of quartz or chalcedony, with a non-luminescent color under cathodoluminescence microscopy.

- Fringe of micro-quartz (Qz_f) — This stage consists of hexagonal prisms of micro-quartz ($<50\text{ }\mu\text{m}$) that developed around euhedral fluorite. Under cathodoluminescence, the micro-quartz does not luminesce.
- Geodic fluorite (Fl_{geo}) — Geodic fluorites are very common in the Assise de Chitry Formation and in the altered granite. The main natural colors of the geodic fluorite are white (Fig. 6F) and yellow/honey translucent (Figs. 6E and 7B, C), and they sometimes display a thin outer purple rim, especially in geodes located in the altered part of the granite at Pierre-Perthuis. The Fl_{geo} consists mostly of large cubes ($500\text{ }\mu\text{m}$ to 2 cm) that are commonly free of mineral inclusions. However, rare micrometer-sized inclusions of galena and sphalerite developed within geodic fluorite crystals at Pierre-Perthuis. In the fluorite deposits of the western part of the Morvan, the Fl_{geo} corresponds to a large development of fluorite cubes filling geodic or karstic cavities measuring a few centimeters to a meter or so in size (Fig. 7C, D). Under cathodoluminescence microscopy, the geodic crystals in geodes from Pierre-Perthuis display a concentric zoning with a blue luminescent core surrounded by a rim composed of four sub-stages: (1) a light-blue band, (2) a dark-blue band, (3) a purple band, and (4) a fine dark blue band (Fig. 7A). In the Marigny-sur-Yonne fluorite deposit, the blue luminescent core is surrounded by a rim composed of five sub-stages: (1) a broad blue band, (2) a fine light-blue band, (3) a dark-blue band, (4) a broad light-blue band, and (5) a bright blue filling (Fig. 7D).
- Large pink barite ($Brtp$) — This stage consists of large pink barite crystals (several decimeters in size) with fan-shapes that fill large geodes or open spaces in the Pierre-Perthuis deposit and the Picampoix quarry.
- Granular quartz (Qz_{gra}) — The last quartz stage in the dolomite-host fluorite deposits is composed of granular quartz cement. The granular quartz (Qz_{gra}) cements form crystals measuring $200\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$ and up to several millimeters. Some hexagonal bipyramidal quartz occasionally grows on the Fl_{geo} surface (Fig. 7B). Under cathodoluminescence microscopy, crystals luminesce red-brown and are zoned.
- Later stages: Calcite (Cal), Azurite/Malachite (Az/Mlc), and Oxihydroxides — Calcite consists of rare crystals measuring about $20\text{ }\mu\text{m}$. The crystals appear orange under cathodoluminescence microscopy and are located mainly in veinlets and cavities at Pierre-Perthuis. Malachite and azurite crystals occur in open spaces and fracture fillings. The malachite crystals are non-luminescent, locally spherical and are up to 1 cm in size.
- Iron oxihydroxides consist of crystals (up to $20\text{ }\mu\text{m}$) located in veinlets and cavities or growing on the fluorite crystals. The iron oxides display dark-red crystals ($<10\text{ }\mu\text{m}$) with a fibrous texture such as hematite crystals. An alteration stage with pyromorphite crystals ($<20\text{ }\mu\text{m}$) and manganese/iron oxides ($20\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$) also developed at Marigny-sur-Yonne.

4.1.2. Limestone-hosted deposits

- Host rock — The host rock is a well-developed alternation of Hettangian–Sinemurian marls and limestones and is found throughout Burgundy. Limestone layers are composed of granular packstone to grainstone facies with ooids, oncoids, bivalves, echinoderms, and gastropods and mud-supported facies with bivalves (Fig. 7E). In the grainstone facies, carbonate diagenesis can be observed with successive calcite cement stages of early isopachous calcite fringe cements of $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ and $20\text{ }\mu\text{m}$ granular cements. In the Courcelles–Frémoy fluorite deposits, the pseudomorphic replacements of these primary carbonate cements by fluorite and quartz are clearly observed (Fig. 7F). Replacement of bivalve shells or clasts (ooids) by fluorite and barite is also common in this host rock (Fig. 7F–G). Large caverns up to a few meters wide occur in the limestone beds of the host rocks and are filled by fluorite and barite bands. The dissolution of the host

rock forms a diversity of cavities in terms of size and shape from moldic micropores to large caverns. At the microscale, mineralogical replacement from calcite to fluorite is common with cube fluorite growth (Fig. 7F).

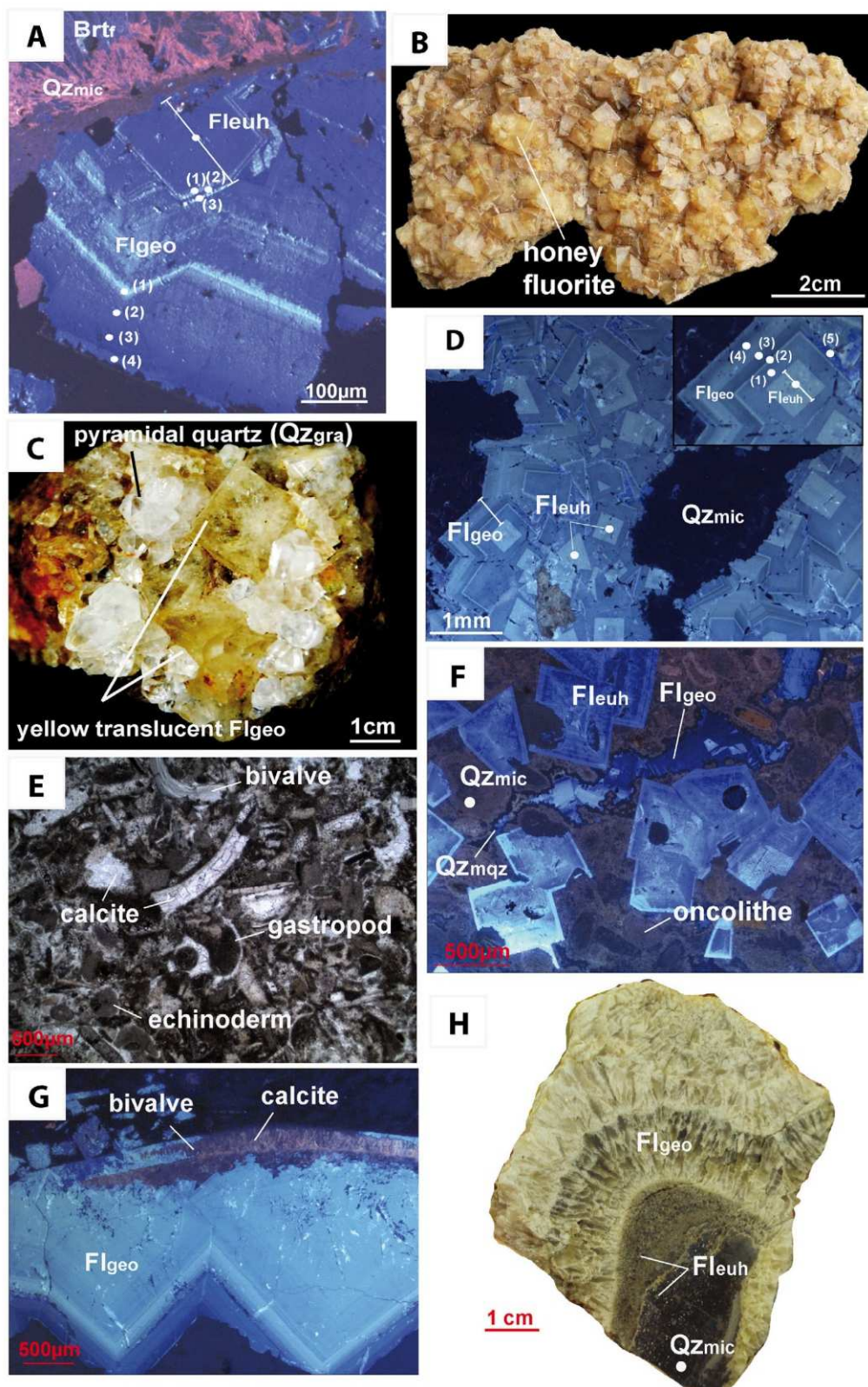
- Sulfides — The main sulfide stage is characterized by pyrite mineralizations (Py). Pyrite with framboid forms and euhedral crystals ($<20\text{ }\mu\text{m}$) is observed in fluorite crystals or bioclasts. The galena stage (Gn) is commonly composed of small euhedral crystals ($10\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$) but can sometimes be up to few mm when found as pseudomorphic replacement of bioclasts.
- Euhedral fluorite (Fl_{euh}) — The euhedral fluorite stage consists of large cubes ($250\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$) with abundant solid inclusions. These inclusions are composed of calcite, siderite or sulfides. Under cathodoluminescence microscopy, Fl_{euh} appears homogeneous and luminesces light blue, sometimes surrounded by rims marked by two fine dark-blue bands (Fig. 7F).
- Fan barite ($Brtf$) — This barite stage is scarce and disseminated in the quartz with thin ($<50\text{ }\mu\text{m}$) fan-shaped crystals. This stage is mainly observed in primary granular facies of limestone layers.
- Microcrystalline quartz (Qz_{mic}) — This stage is very well developed and consists of microcrystalline quartz that forms the major part of the silicification. Microcrystalline quartz is observed as pseudomorphic replacement of early isopachous fringe cement, granular cement, or clasts in primary calcite. It appears brown to red under cathodoluminescence microscopy (Fig. 7F).
- Prismatic micro-quartz (Qz_{mqz}) — The second quartz stage is composed of prismatic crystals ($<50\text{ }\mu\text{m}$) around silicified bioclasts or forming pseudomorphic replacements of calcite bioclasts. This stage is non-luminescent under cathodoluminescence microscopy (Fig. 7F).
- Geodic fluorite (Fl_{geo}) — This stage includes cubes (Fig. 7G) or prismatic translucent white/yellow crystals of several millimeters to centimeters in size (Fig. 7H). The fluorite sample in Fig. 7H has been sampled from a large cavern near the high-speed train railway cutting. The filling of this cavern first began with pebbles of the Early Jurassic limestone host rocks, then with a banded mineralization composed of a first quartz stage, followed by fine-grained millimeter-scale yellow fluorite cubes, two stages of large prismatic fluorite crystals, with white and pink barite bands, and finally with a late quartz stage. The crystals are limpid and display a light-blue luminescent core with dark-blue rims (Fig. 7G).
- Large pink barite ($Brtp$) — As in the Pierre-Perthuis fluorite deposit, the last stage of barite displays large pink fan-shaped crystals (decimetric) filling geodes measuring several decimeters to several meters in size.
- Granular quartz (Qz_{gra}) — This stage consists of granular crystals ($200\text{ }\mu\text{m}$ -thick) filling residual space of geodes with a few occurrences of chalcedony and/or spherulitic quartz. Under cathodoluminescence microscopy, the granular quartz luminesces red-brown and sometimes green.
- Oxides — Iron or titanium oxide crystals fill geodic cavities or very fine veinlets. These crystals are small (about $10\text{ }\mu\text{m}$).

4.1.3. Sandstone/conglomerate-hosted deposit

- Host-rock — Sandstones crop out at Le Marquisat quarry (Fig. 8). They are composed of coarse sandstones and conglomerates locally associated with cross-bedded sedimentary structures (Figs. 8 and 9). The 1.50 m top of the sequence is composed of alternating strata of silty claystones (centimeter scale) and relatively poorly sorted fine- to coarse-grained sandstones (Fig. 9). The fluorite mineralizations occur as cement between the detrital grains of quartz, feldspar, and plagioclase along the first 6 m of the outcrop. A horizontal vein filled by centimeter-sized fluorite crystals is observed at about 6 m height, and extends for few meters along the outcrop (Fig. 10A, B). The three core sections from the Le Marquisat deposit represent a total thickness of about 13 m composed of silicified and mineralized

green clays, siltstones, sandstones, and conglomerates (Figs. 8, 9, and 10C, D). The first borehole AN1 (3.7 m; Fig. 9) is the closest to the basement, located about 1 m above the granitic basement (Fig. 8).

The core is mainly composed of coarse silicified sandstones or conglomerates with sands, granules, and pebbles associated with cross-bedded structures (Figs. 8 and 9). Locally, 20 cm-thick siltstone beds



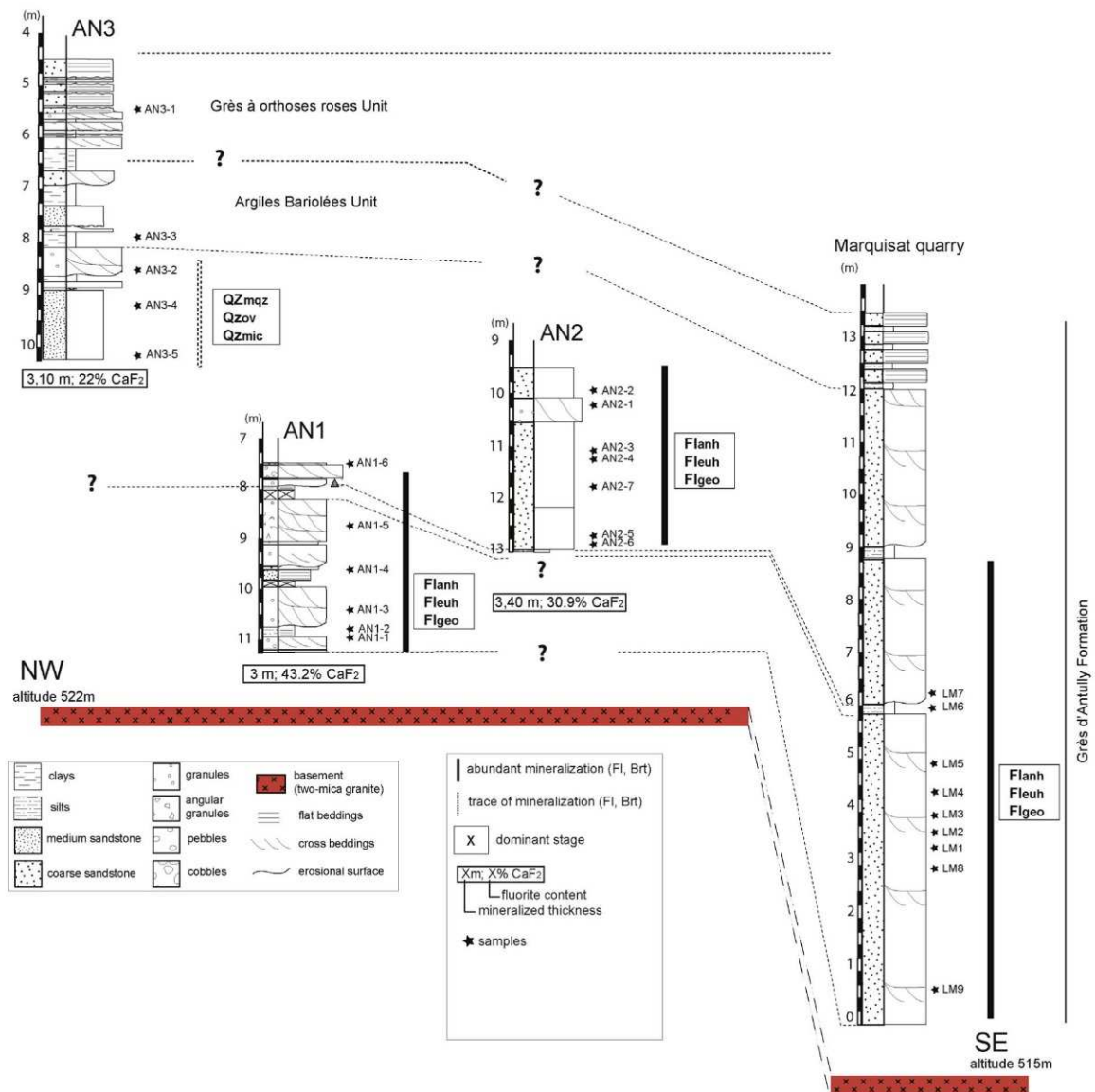


Fig. 8. Lithological and stratigraphical correlation between the three boreholes (AN1, AN2 and AN3) and the Le Marquisat outcrop.

are observed (Figs. 8 and 9). The fluorite mineralization is well developed and associated with large fan-shaped barite crystals (Fig. 10E). The second borehole AN2 (3.5 m) is located about 3 m above the granitic basement and cuts through coarse sandstone or conglomerate (Fig. 8). The core contains well-developed fluorite mineralization associated with barite and sulfide minerals (sphalerite and pyrite). The third borehole AN3 (5.5 m) is the farthest from the basement (about 7 m) but was drilled outside the deposit area. Consequently, fluorite

mineralization is scarce whereas the silicification is important (Fig. 8). This core is composed mainly of green clays associated with thin silty beds to medium/coarse sandstones (Figs. 8 and 10D).

- Calcite (Cal) — This stage consists of calcite cement, which is composed of granular calcite crystals of about 200–500 μm . Under cathodoluminescence microscopy, the calcite crystals luminesce bright orange (Fig. 10F). Calcite cement fills part of the residual pore space and is clearly related to the first diagenetic event, before the

Fig. 7. Photographs of samples from the stratabound dolomite-hosted and limestone-hosted deposits. (A) CL observation of geode filled with euhedral and geodic fluorite. The euhedral fluorite is composed of (1) a light-blue luminescent band, (2) a fine to broad dark-blue band and (3) a light-blue luminescent band. The geodic fluorite displays concentric zoning with a blue luminescent core surrounded by a rim composed of four sub-stages: (1) a light-blue band, (2) a dark-blue band, (3) a purple band, and (4) a fine dark-blue band; (B) honey fluorite cubes from the Pierre-Perthuis deposit (Daniel Leroy sample); (C) yellow translucent geodic fluorite sample associated with granular pyramidal quartz from Marigny-sur-Yonne; (D) CL observation of geodic fluorite from Marigny-sur-Yonne. The fluorite crystal displays a luminescing blue core and is surrounded by a rim composed of five sub-stages: (1) broad blue band, (2) fine light-blue band, (3) dark-blue band, (4) broad light-blue band, (5) bright blue filling; (E) grainstone facies with ooids, oncolids, bivalves, echinoderms or gastropods and mud-support facies with bivalves at Courcelles-Frémy; (F) CL observation of euhedral fluorite with homogeneous light-blue luminescent color, associated with non-luminescing micro-quartz and brown-red microcrystalline quartz at Courcelles-Frémy. The geodic fluorite luminesces dark blue and light blue; (G) geodic fluorite, composed of a large light-blue luminescent core and dark-blue rim, which replaces the calcite phase in bivalves at Courcelles-Frémy; (H) large white prismatic fluorite crystals from Courcelles-Frémy sampled in a large cavern in an Hettangian limestone (Jacques Thibieroz sample).

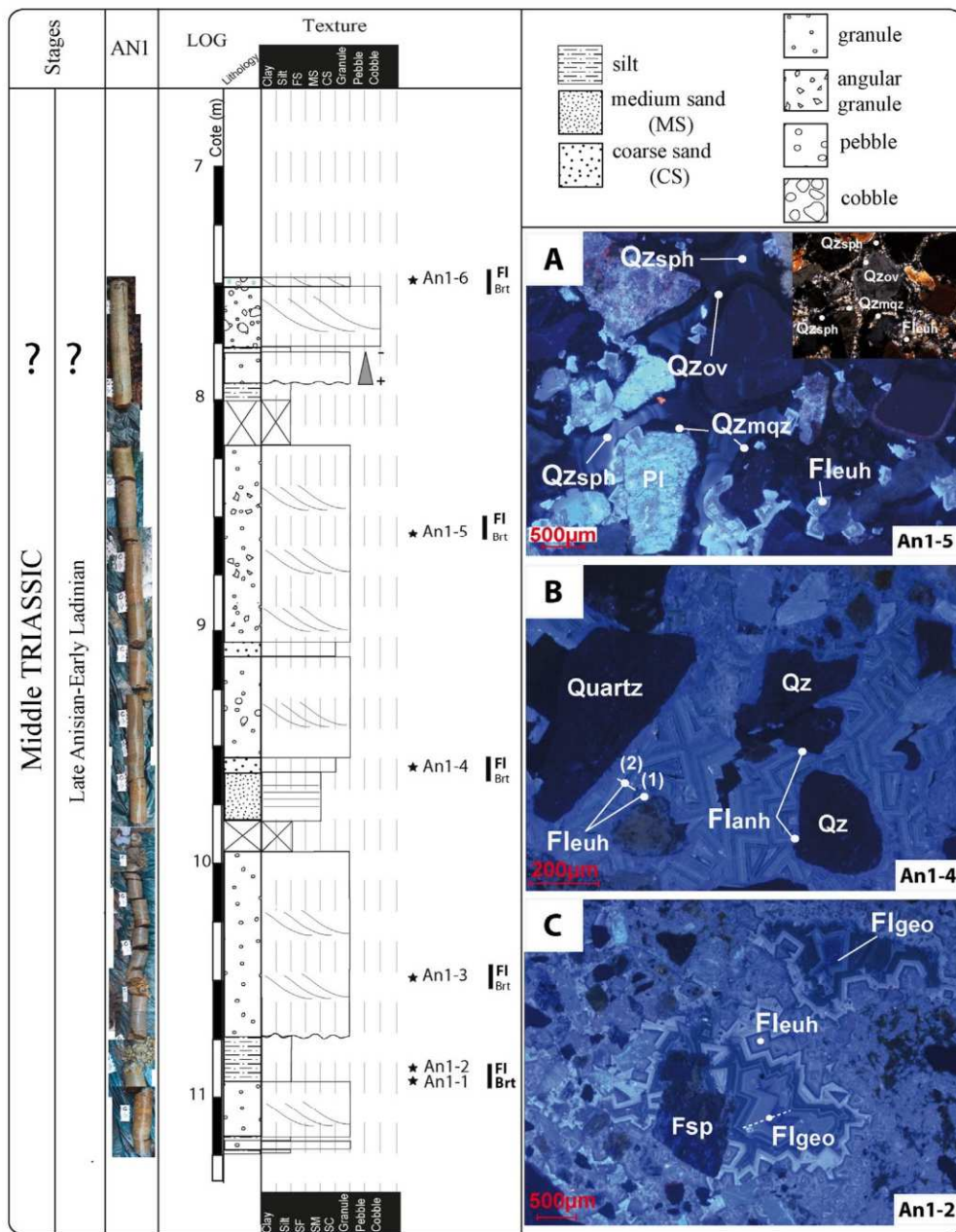


Fig. 9. Sedimentary log of borehole AN1 (Antully deposit, Le Marquisat). (A) CL observation of quartz stages with the non-luminescent micro-quartz, the non-luminescent overgrowth of quartz and the blue luminescent spherical quartz in sample AN1-5; (B) CL observation of the detailed fluorite cement in sample AN1-4, composed of blue luminescent anhedral fluorite (Fl_{anh}) and euhalite fluorite with (1) blue cubes and (2) concentric zones; (C) CL observation of the blue luminescent geodic fluorite after the euhalite fluorite in sample AN1-2.

quartz overgrowth. Calcite cements have not been observed directly in the fluorite deposit but at Ressile about 16 km away in the same Grès d'Antully Formation.

- Sulfides — Scarce sub-euhedral pyrite, sphalerite and galena crystals ($<20\ \mu\text{m}$) occur as inclusions in fluorite crystals. They make up a very small proportion of the total cement volume.
- Anhedral fluorite (Fl_{anh}) — This first fluorite stage is poorly represented. Fluorite consists of anhedral crystals ($<20\ \mu\text{m}$) around the detrital grains of quartz or feldspars. This fluorite (Fl_{anh}) stage luminesces blue under cathodoluminescence (Fig. 9B).
- Micro-quartz (Qz_{mqz}) — The first quartz stage consists of prismatic micro-quartz crystals ($<50\ \mu\text{m}$), which are non-luminescent under

cathodoluminescence microscopy (Fig. 9A). This stage forms a fringe around detrital grains of quartz and feldspars.

- Euhedral fluorite (Fl_{euh}) — The second fluorite stage at Antully includes euhedral cubes ranging from $50\ \mu\text{m}$ to $200\ \mu\text{m}$. Under cathodoluminescence microscopy, two sub-stages can be distinguished: (1) blue cubes and (2) concentric zoned cubes. In detail, the first sub-stage is limpid and displays a large blue core composed of a thin dark-blue outer band followed by a broad light-blue band (Fig. 9B, C). The second sub-stage displays euhedral concentrically zoned crystals ($100\text{--}200\ \mu\text{m}$) characterized by a broad light-blue band, a broad blue band followed by an outer thin dark-blue band (Fig. 9B, C). This stage represents the major part

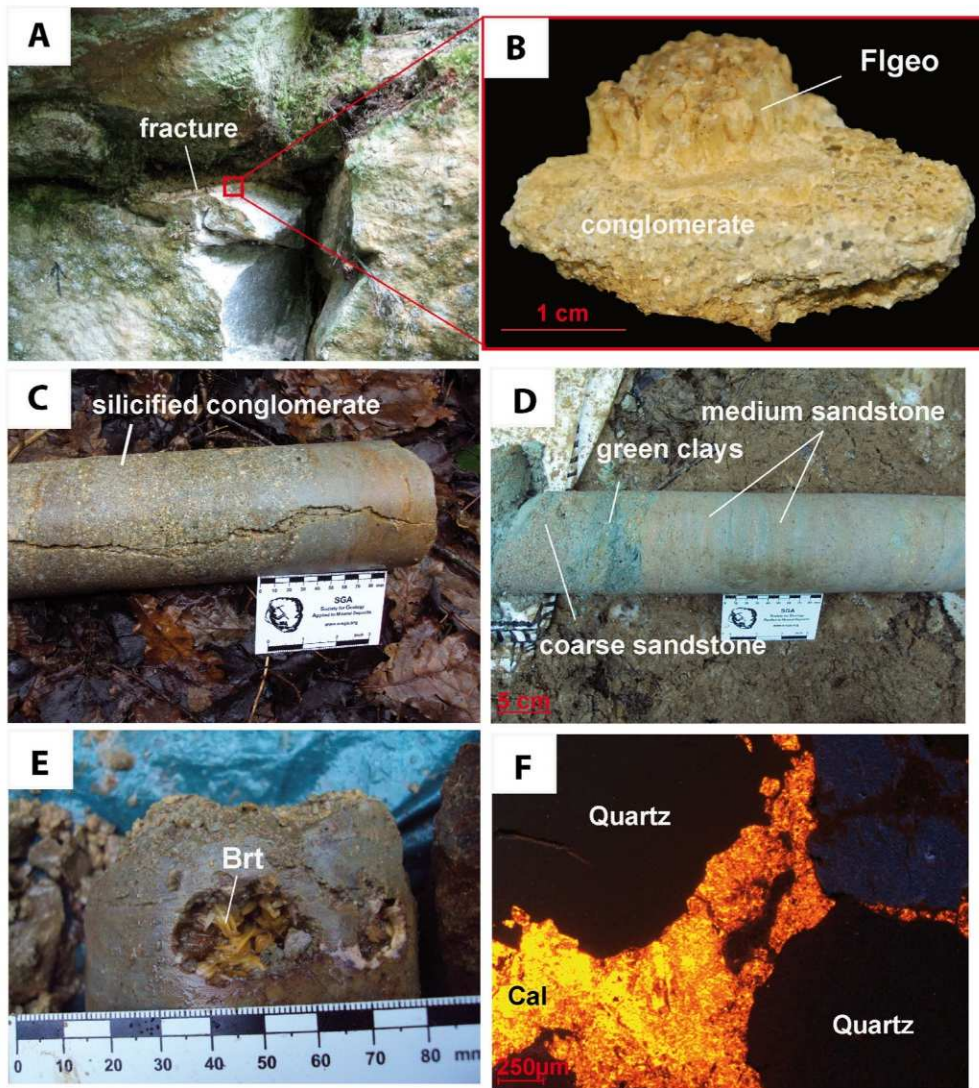


Fig. 10. Photographs of samples from the stratabound sandstone-hosted deposit. (A) Le Marquisat outcrop (B) detailed observation of geodic fluorite in a fracture at Le Marquisat outcrop. (C) The borehole AN1 (Antully) is composed of coarse silicified sandstones to conglomerates with angular sands, granules, and pebbles associated with cross-bedded structures. (D) The borehole AN3 is composed mainly of green clays associated with thin beds of silts to medium/coarse sandstones. (E) Geode of barite in the borehole AN1. (F) CL observation of the bright orange luminescent calcite cement in conglomerate at Ressile.

of the total mineral volume in this deposit. This fluorite cement is well developed in the borehole AN1 (Fig. 9B, C) and AN2, with a homogeneous vertical distribution. The correlation between the Marquisat quarry and these boreholes shows that the fluorite cement is dominant in the first 6 m above the basement (Fig. 8).

- Quartz overgrowth (Qz_{ov}) — The second quartz stage consists of quartz overgrowths. The common size is about 100–200 μm -wide in the Le Marquisat fluorite deposit, and may be up to 500 μm in the La Charbonnière fluorite deposit. Overgrowths appear black under cathodoluminescence microscopy (Fig. 9A). In the borehole AN3, the quartz overgrowth is particularly well developed compared to the borehole AN1 and AN2 (Fig. 8).
- Spherulitic quartz (Qz_{sph}) — The third quartz stage is composed of large crystals of chalcedony (200 μm) and spherulitic quartz. This stage is well developed when the euhedral fluorite is scarce. It luminesces dark blue under cathodoluminescence microscopy (Fig. 9A).
- Geodic fluorite (Fl_{geo}) — The geodic fluorite fills the intergranular pore spaces that are several centimeters in size. Fluorite crystals are coarse

(200 μm to a few millimeters) and display a broad blue band followed by an outer bright blue luminescent band (Fig. 9C). Sometimes, in the larger cavities or veins as in the Le Marquisat quarry (Fig. 10A), this fluorite stage consists of prisms to cubes that are up to a few centimeters in size (Fig. 10B). Coarse limpid crystals luminesce blue and display concentric zoning of various thickness.

- Large pink barite (Brt_p) — The barite mineralization forms fan-shaped crystals of about 500 μm to few millimeters in size. This cement occasionally fills geodes and makes up a small proportion of the mineral volume (Fig. 10E).
- Microcrystalline quartz (Qz_{mic}) — The final stage of quartz is microcrystalline (<10 μm) and is well developed when the fluorite mineralizations are scarce or absent. Under cathodoluminescence microscopy, the microcrystalline quartz appears non-luminescent. In the borehole AN3, the farthest from the deposit delimitation, the microcrystalline quartz is well developed at the expense of the fluorite cement (Fig. 8).
- Oxides — This stage consists of crystals of manganese/titanium/iron oxides that are 20–50 μm in size. These crystals formed after all the

Table 2

Summary of microthermometric data for fluid inclusions from the stratabound fluorite deposits. Th = temperature of homogenization, T_{mice} = temperature of final ice melting, and Te = eutectic temperature for the first ice melting.

	Th (°C)		T _{mice} (°C)		Te (°C)		wt.% CaCl ₂		wt.% NaCl	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Max	Min	Max	Min
<i>Fluorite</i>										
<i>Pierre-Perthuis deposit</i>										
RP	83	101	−14	−8.7	−45.9	−31.8	15	10.8	4.3	1.2
PP12	143	245	−15.9	−11.9	−32.4	−21.1	14.3	6.5	10.7	3.8
<i>Courcelles-Frémy deposit</i> (MN25)	72	107	−6.9	−0.9	−48.4	−31.1	9.4	1.7	1.9	0.2
<i>Antully deposit</i> (AN1 and AN2)	71	278	−15	−0.8	−47.2	−37.3	16.3	1.6	2	0.3
<i>Barite</i>										
Pierre-Perthuis deposit	76	152								
Courcelles-Frémy deposit	105	137	−7.5	−7.1	−47	−36.8	10.9	9.6	1.6	0.8

previous minerals at Antully, and they fill the residual intergranular pore space.

4.2. Fluid inclusions

Fluid inclusions were studied in geodic fluorite (Fl_{geo}) and barite from the Pierre-Perthuis and Courcelles-Frémy deposits and in euhedral fluorite (Fl_{eu}) from the Antully deposit. The microthermometric data are summarized in Table 2 and detailed in supplementary data 1.

4.2.1. Fluorite

At Pierre-Perthuis, the geodic fluorite contains spheroidal and elongate two-phase liquid–vapor inclusions with a size of 5–100 μm (Fig. 11A, B). Homogenization temperatures (Th_{liq}) range from 83 to 101 °C (Fig. 12) and melting temperatures (T_{mice}) range from −14 to −8.7 °C (Fig. 13A). The primary inclusions homogenize between 87 and 101 °C (RP, $n = 15$). The secondary inclusions display homogenization temperatures between 83 and 97 °C (RP, $n = 36$). The first melting temperature, as low as −45.9 °C, is indicative of the presence of CaCl₂. In the ternary diagram of the H₂O–NaCl–CaCl₂ system (Steele-MacInnis et al., 2011), the calculated CaCl₂ contents range from 10.8 to 15.0 wt. % (RP, Fig. 13B). In the white/translucent geodic fluorite crystal with purple rims (Fig. 11B) from the altered granite, the Th_{liq} range from 143 to 245 °C (PP12, Fig. 12) and the T_{mice} range from −15.9 to −11.9 °C (PP12, Fig. 13A). The primary inclusions homogenize between 193 and 226 °C (PP12, $n = 3$). The secondary inclusions homogenize between 143 and 245 °C (PP12, $n = 9$). The calculated CaCl₂ contents range from 6.5 to 14.3 wt. % (PP12, Fig. 13B). Two fluorite crystals from the Pierre-Perthuis fluorite deposit were analyzed by laser Raman spectroscopy: (1) one Fl_{geo} white/translucent crystal sampled in the Assise de Chitry Formation and (2) one Fl_{geo} white/translucent crystal with a purple rim sampled in the altered granite. In both crystals, methane was detected in three fluid inclusions (at 2917.4 cm^{-1} for the first crystal and at 2917.6 cm^{-1} and 2917.4 cm^{-1} for the second) but carbon dioxide and nitrogen were not.

At Courcelles-Frémy, the studied fluid inclusions are elongate or spheroidal two-phase liquid–vapor inclusions (5–100 μm) in the geodic fluorite. The Th_{liq} values ranging from 72 to 107 °C (Fig. 12) and T_{mice} values vary from −6.9 to −0.9 °C (Fig. 13A). The primary inclusions homogenize between 88 and 106 °C (MN25, $n = 14$). The secondary inclusions homogenize between 72 and 99 °C (MN25, $n = 20$). The calculated CaCl₂ contents vary from 1.7 to 9.4 wt. % (MN25, Fig. 13B).

At Antully, large isolated primary two-phase liquid–vapor inclusions (30–50 μm) with large vapor bubbles in the euhedral fluorite (Fig. 11C, D). The Th_{liq} values range from 71 to 278 °C (Fig. 12) and T_{mice} range from −15 to −0.8 °C (AN1 and AN2, Fig. 13A). The calculated CaCl₂ contents vary from 1.6 to 16.3 wt. % (AN1 and AN2, Fig. 13B). One fluid

inclusion in a Fl_{eu} fluorite crystal from Antully was analyzed by laser Raman spectroscopy and no gas was detected.

4.2.2. Barite

The metastable one-phase aqueous fluid inclusions in large pink barite (Br_p) crystals (7–20 μm) are elongate and irregular (Fig. 11E, F). The Th_{liq} values range from 76 to 152 °C at Pierre-Perthuis, and from 105 to 137 °C at Courcelles-Frémy (Fig. 12). Due to the abundant cleavage of barite and the small size of the fluid inclusions, observation of the melting of ice is not easily feasible and only two measurements of T_{mice} were obtained in barite from Courcelles-Frémy (−7.5 and −7.1 °C). The calculated CaCl₂ contents are respectively 10.9 and 9.6 wt. % (Table 2).

5. Discussion

5.1. Evolution of the paragenetic sequence: toward a common scheme

The evolution of the paragenetic sequence with the different mineralizing stages observed in the field and in thin sections is illustrated in Fig. 14, in relation to the three types of host rocks in which fluorite deposits are observed.

5.1.1. Origin of carbonate host rock and calcite diagenetic stages

The initial host rocks are composed of dolomite (Pierre-Perthuis), limestone (Courcelles-Frémy), and sandstone/conglomerate (Antully; Fig. 14). The Assise de Chitry Formation displays primary micro-dolomite with oncoids, peloids, microbialite laminae, and bird eyes (Fig. 14, step 1) indicating very protected environments favoring dolomitization processes in sabkha settings (Bois, 1978). The Hettangian and Sinemurian alternating marls/limestones with echinoderms, ooids, and bivalves (Fig. 14, step 1') at Courcelles-Frémy marked sedimentation along a storm-dominated mid-ramp environment, probably the upper offshore below the fair-weather wave base (Dommergues, 2012). These marine sediments were cemented early under marine conditions by eogenesis processes and blocky calcite spars precipitated during burial. Horizontal stylolites occur in the non-mineralized formation suggesting that burial reached at least 300–400 m (Flügel, 2004). The incomplete burial cementations allowed fluids to circulate in this Early Jurassic formation. The petrographic observations of the sandstone and conglomerate rocks at Antully indicate that calcite cements are very common in the non-mineralized area (Fig. 14, step 1''). The low mechanical and chemical compaction observed in non-mineralized sediments and in fluorite deposits at Antully suggests that calcite cements formed early during the diagenesis of the host rocks (Fig. 14, step 1''). The dissolution of calcite in the host rock plays a key role in the processes of mineralization since they facilitate fluid percolation (first steps 1, 1' and 1'', Fig. 14).

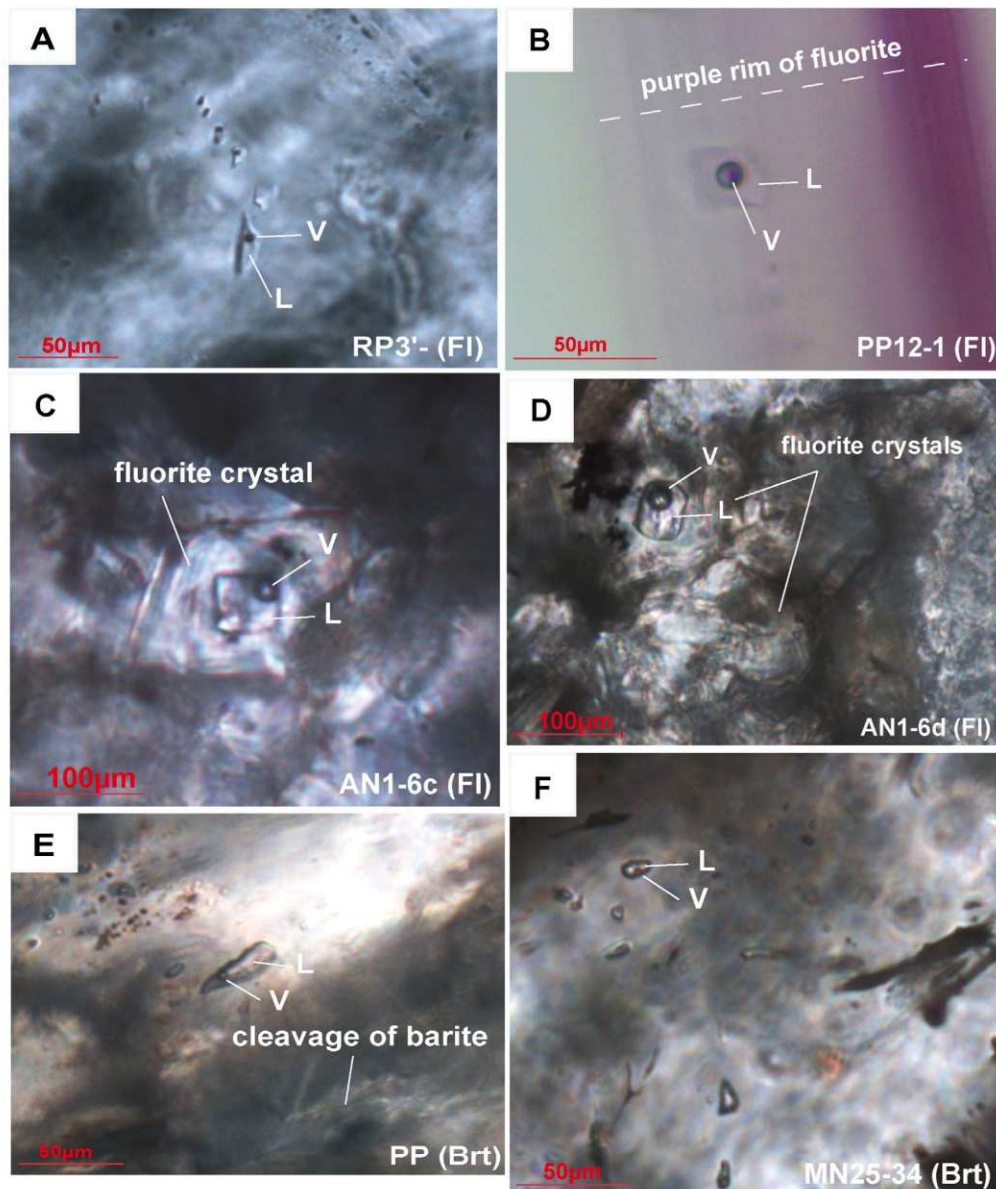


Fig. 11. (A) Two-phase liquid–vapor inclusions in RP3' geodic fluorite crystal from Pierre-Perthuis; (B) two-phase liquid–vapor inclusions in the purple rim of a geodic fluorite crystal (sample PP12); (C) and (D) isolated two phase liquid–vapor inclusions in euhedral fluorite from AN1 at Antully; (E) two-phase aqueous fluid, in large pink barite crystal from Pierre-Perthuis after having been soaked in liquid nitrogen; (F) one metastable phase aqueous fluid (after soaking in liquid nitrogen) in large pink barite crystal from Courcelles-Frémy. L = liquid and V = vapor.

5.1.2. Origin of sulfides

The early deposition of galena, sphalerite, and pyrite is invariably observed in all fluorite deposits but remains of minor importance. The presence of sulfides suggests H_2S -rich mineralizing fluids (Leach et al., 2010). H_2S in fluids can be formed by in situ bacteriogenic reduction of sulfate (Leach et al., 2010), derived at depth and transported by $CaCl_2$ -rich brines or derived from two different sources (basement and/or basin). The occurrence of framboidal pyrite in the dolomite and limestone host rocks implies that the bacterial activity occurred during the early mineralizing stage. The collomorph form of sphalerite can also be related to a biologically-mediated precipitation mechanism by sulfate reduction (Pósfai and Dunin-Borkowski, 2006). However, bacterial activity requires relatively low temperature conditions. Pfaff et al. (2011) indicate that the transition between euhedral and collomorph sphalerite is probably caused by a significant fall in temperature from 150 °C to below 100 °C. The limiting factor for the presence of sulfides within the stratabound

fluorite deposits in Burgundy was probably the availability and amount of reduced sulfur and organic matter (Sanchez et al., 2010) and/or the influence of warm fluids. According to Leach et al. (2010), the ore fluids which are in equilibrium with crystalline rocks at lower pH conditions can produce more reduced sulfur and higher metal contents than the ore fluids which are in equilibrium with carbonate-bearing lithologies. The early sulfide stage in these deposits was dominated by low to moderate temperature (<80–100 °C, Fig. 5), limited H_2S -bearing reduced fluids of high salinity and acidic properties.

5.1.3. Origin of carbonate corrosion and fluorite crystallization

The fluorite deposits consistently involve the same processes, which are: (1) calcite or dolomite corrosion (dissolution) with opening of vugs or moldic micropores (Fig. 14), (2) large brecciations, and (3) fluorite filling associated with quartz, barite, and minor calcite (Fig. 14). Major corrosion before fluorite crystallization in carbonate reservoirs is documented

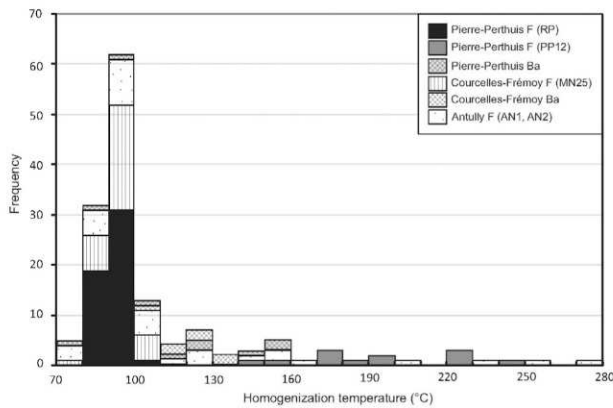


Fig. 12. Frequency histogram of homogenization temperatures (T_h) for fluid inclusions from the geodic and euhedral fluorite and large pink barite crystals.

during cooling or brine circulation (Esteban and Taberner, 2003; Boiron et al., 2010). The early calcite cement in the sandstone and conglomerate fluorite deposit of Antully prevented mechanical and chemical compaction and finally favored the high fluorite grade when it replaced calcite (Fig. 14, step 1"). In the studied deposits, carbonate dissolution and fluorite crystallization appear to be closely connected. Isolated cubes forming euhedral fluorite (Fl_{euh}) in the carbonate host rock or in moldic vugs suggest replacement of calcite by fluorite (Fig. 14). Euhedral fluorite can also occur in early cemented geodes and open spaces (Figs. 6A and 7A). In the sandstone deposits, euhedral fluorite crystals replace calcite cement (Fig. 14, steps 2"). If calcite dissolved in the sandstone deposits associated with pore re-opening, the rock fabric would display large point-contacts

between detrital grains, which is not observed in the sandstone samples from Antully. The geodic fluorite (Fl_{geo}) thus clearly crystallized after dissolution and filled open spaces (Fig. 14).

At the microscale, the majority of fluorite crystal habits are cubes. The interpretation of crystal fabrics and zonation is important in understanding the environment in which a given mineral phase grew. The chemical regime of the fluorite mineralizations strongly depends greatly on the Eh and pH variations in the mineralizing fluid (Dill et al., 2012). Most fluorite crystals in the stratabound deposits of Burgundy are well crystallized with cube habits suggesting low and progressive crystallization under relatively stable temperature (80–100 °C, Table 2) and redox conditions. At Pierre-Perthuis, the three fluorite stages (Fl_{mic} , Fl_{euh} and Fl_{geo}) have three distinct natural color types (purple, brown and white or yellow/honey translucent, Table 1). The change of microcrystalline to euhedral fluorite crystals associated with a change of color (purple to white/honey) may be related to the evolution of physical-chemical conditions (Dill and Weber, 2010a, Dill and Weber, 2010b).

5.1.4. Origin of barite stages

An increase in temperature can inhibit the sulfate-reduction mechanism and promote barium sulfate solubility (up to 150 °C at Pierre-Perthuis, Table 2). According to laboratory experiments, the solubility of $BaSO_4$ increases with rising temperature (from 50 to 80 °C, BinMerdhah et al., 2010), thus preventing $BaSO_4$ crystallization. It can also occur if a saturated brine with respect to barite is diluted with meteoric water (Leach, 1980). The biological oxidation of sulfide to sulfate can also lead to barite deposition (Senko et al., 2004). It is commonly proposed that barite deposition occurs when ascending deep Ba-rich brine and S-depleted hydrothermal solutions, originating from the leaching of preferentially granitic rocks where Ba and other metals were scavenged, mix with sulfate-rich subsurface waters (e.g. Canals et al., 1992).

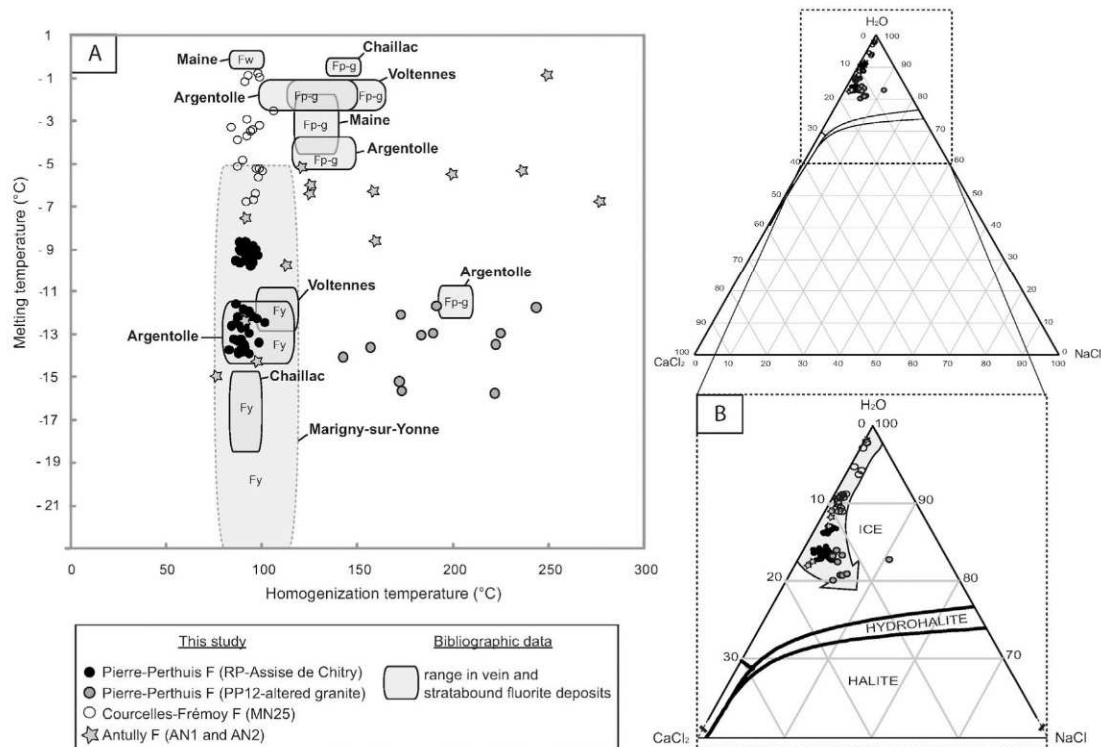


Fig. 13. (A) Homogenization temperature vs. melting temperature diagram for fluid inclusions in the geodic fluorite (Fl_{geo}) from the Pierre-Perthuis and Courcelles-Frémy deposits and euhedral fluorite (Fl_{euh}) from the Antully deposit. These data are compared with homogenization and melting temperatures for fluid inclusions in fluorite from the stratabound and vein fluorite deposits in the Morvan Massif and Burgundy region. Fp-g: purple-green fluorite; Fy: yellow fluorite; Fw: white fluorite. Marigny-sur-Yonne after Nigon (1988); Argentolle after Valette (1983); Voltennes and Maine after Joseph (1974); Chaillac after Sizaret et al. (2004). (B) Ternary vapor-saturated liquidus phase diagram for the system H_2O - $NaCl$ - $CaCl_2$.

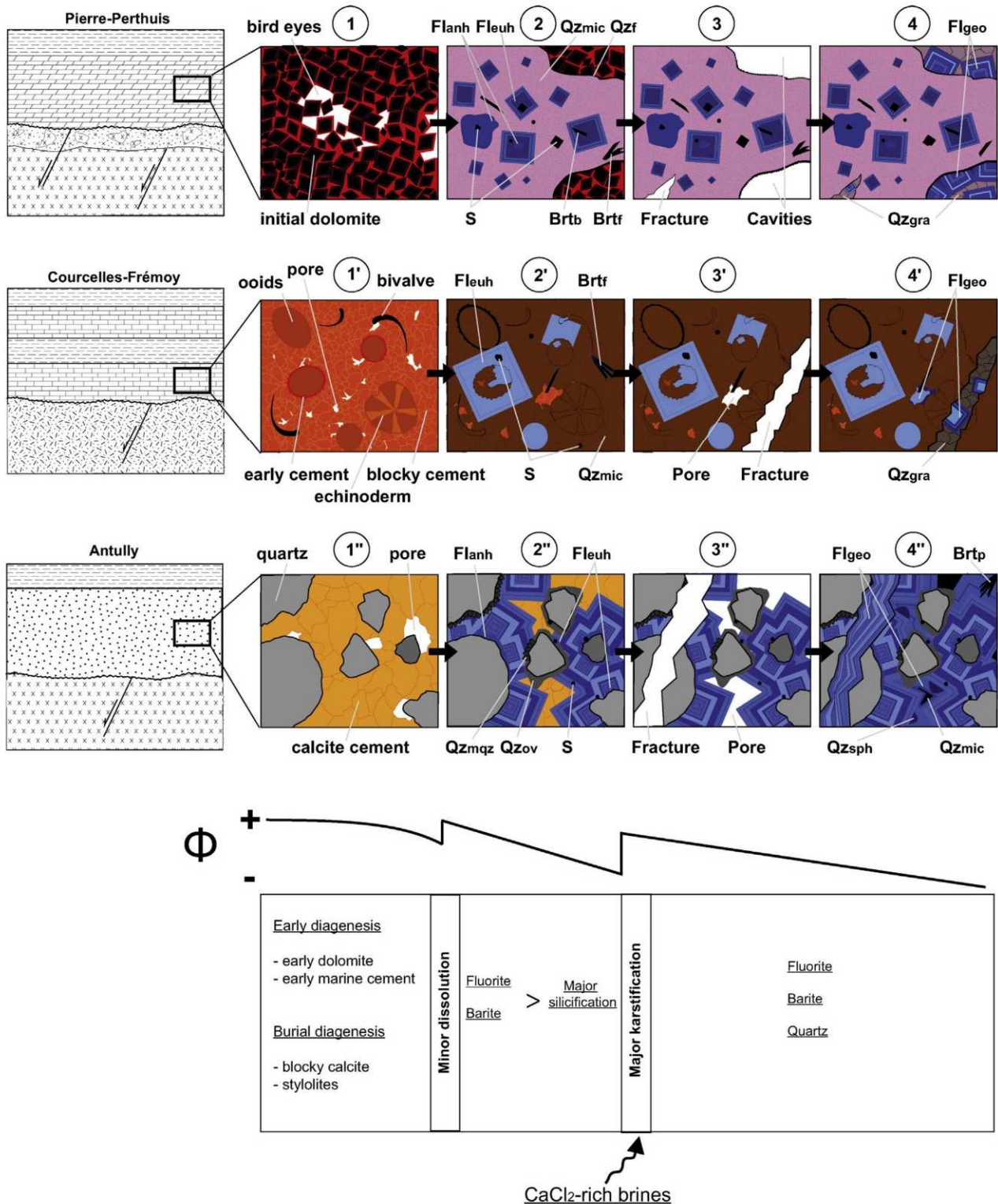


Fig. 14. Scenario for the fluorite deposition in the carbonate and siliciclastic-hosted deposits. The host rocks and fluorite crystals are illustrated with the luminescent colors observed under cathodoluminescence microscopy. Φ : Evolution of permeability during fluorite deposition.

5.1.5. Origin of quartz

The occurrence of one-phase aqueous fluid inclusions in micro-quartz and granular quartz suggests low-temperature conditions during quartz deposition, probably lower than 100 °C. Quartz deposition is

probably a response to the cooling mechanism at the end of the fluorite-barite-quartz mineral succession. The paragenetic sequence involves microquartz (Qz_{mic}) appearing first, then a fringe of quartz (Qz_f), and finally granular quartz (Qz_{gra}) precipitates, depending on the

physical and chemical properties of the depositional environment (Fig. 14). The microcrystalline quartz crystallizes from cation and impurity-rich fluids in contrast to fluids diluted in silica that allow larger quartz crystals to form (Millot, 1960). The Correns curves indicate that the solubility equilibria of SiO_2 and CaCO_3 vary inversely with changes in pH, i.e. a decrease in pH favors the solution of CaCO_3 and precipitation of SiO_2 (Walker, 1960). The solubility of SiO_2 depends on temperature, with higher temperatures implying an increased solubility of SiO_2 . In this study, the paragenesis of the carbonate-hosted deposits reveals that the major quartz stage (Qz_{mic}) occurred after the dissolution of host rocks and fluorite deposition. In the northwestern part of the Morvan, the Triassic dolomite is highly silicified, particularly at Pierre-Perthuis (Fig. 14, step 3). These observations are consistent with the hydrothermal origin of silica associated with deep fluids rising along basement faults.

5.2. Identification of two mineral successions

At the regional scale, the paragenetic sequence displays two mineral successions, composed of (1) fluorite, (2) barite, and (3) quartz. These successions occurred just after a dissolution and/or karstification event that affected the host rocks from microscale to macroscale (Fig. 5). In the first mineral succession, the first stage is the economic euhedral fluorite (Fl_{euh}) followed by the fan-shaped barite (Br_{f}), and then, the major microcrystalline quartz stage (Qz_{mic}). The second mineral succession is composed of the economic geodic fluorite (Fl_{geo}), pink barite (Br_{p}), and granular quartz (Qz_{gra}). Some similarities have been identified with the vein and stratabound Redoutières fluorite deposit (Chaillac, Massif Central), where the paragenetic evolution begins with an early, minor sulfide stage (pyrite, marcasite, sphalerite), followed by fluorite-dominated sequences, and ends with barite and goethite-

dominated sequences (Sizaret et al., 2004). In the MVT mineralization in the Illinois–Kentucky district, a barite stage follows seven fluorite stages (Richardson and Pinckney, 1984; Pelch et al., 2015). The order of deposition in the fluorite deposits of this study is not common compared to other stratabound fluorite deposits in Europe. For instance, in Spain, fluorite precipitation is preceded by widespread silicification and local chloritization of Permian–Triassic conglomeratic breccia unconformably overlying Carboniferous limestones (Sanchez et al., 2010). The first barite stage is contemporaneous with fluorite whereas the second barite stage occurs after the deposition of fluorite.

5.3. Nature and temperature of brines

The microthermometric data on aqueous two-phase inclusions at test to CaCl_2 -rich fluids for the fluorite crystal deposition in the Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémoy, and Antully deposits. Their homogenization temperatures range mainly from 80 to 100 °C with sporadic warmer temperatures associated with moderate to high salinities (up to 16 wt.% CaCl_2 ; Fig. 13B). Reconstruction of the thermal history in the south-eastern part of the Paris Basin, and more specifically in the Pierre-Perthuis area, inferred from organic matter, clay indicators (Fig. 15, Uriarte, 1997) and fission tracks (Barbarand et al., 2013), indicates that the maximum temperature during burial reached 70 °C at a depth of about 1.25 km during the Late Cretaceous (taking a Cretaceous geothermal gradient of 40 °C/km). According to Gigoux et al. (2015), the geodic fluorite mineralization was deposited during the Early Cretaceous (130 ± 15 Ma). The burial temperature during the Early Cretaceous was about 60–65 °C which implies a burial depth of about 1 km (Uriarte, 1997). Consequently, fluorite crystallized at a pressure of about 100 bars considering that the fluid pressure can be assumed to be hydrostatic due to the geode-type fluorite mineralizations. At

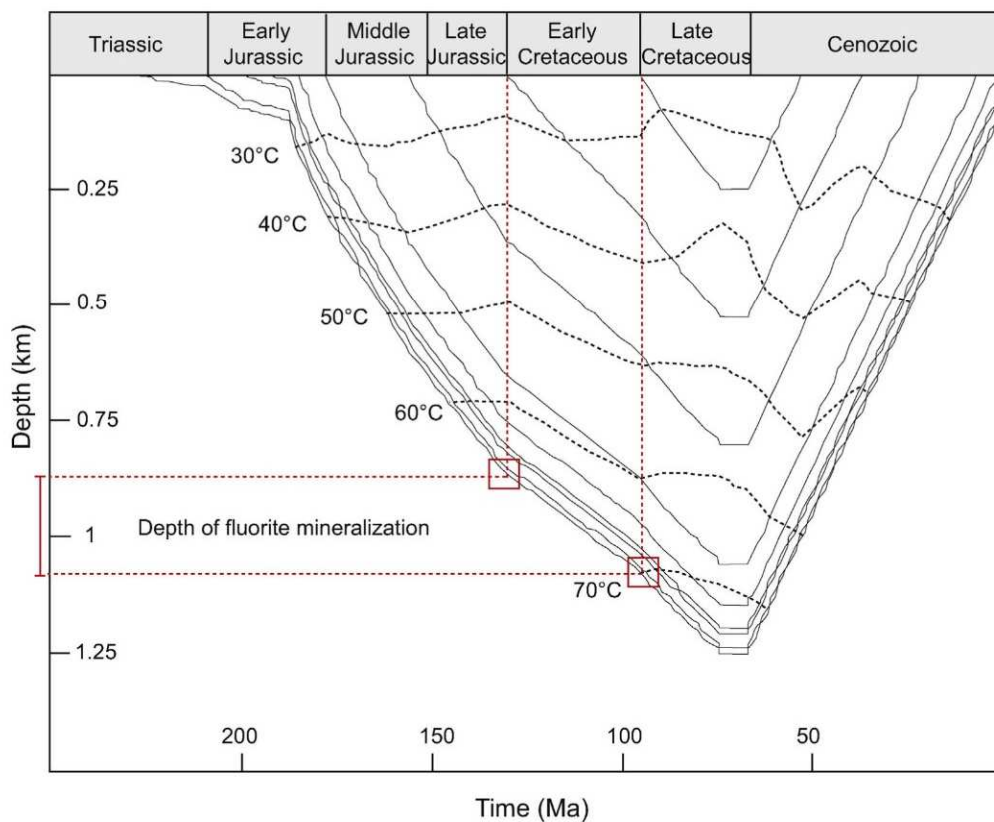


Fig. 15. Reconstruction of the thermal history in the south-eastern part of the Paris Basin inferred from organic matter and clay indicators for the borehole Cuncy 1, near the Pierre-Perthuis deposit, modified after Uriarte (1997).

100 bars, the pressure correction for the homogenization temperature is negligible; hence the trapping temperatures of two-phase aqueous inclusions are nearly equivalent to the measured homogenization temperatures. Furthermore, the presence of methane also implies no correction if saturated or only a small correction otherwise (Hanor, 1980).

Consequently the mineralizing fluid with temperatures of about 80–100 °C was hotter than the host rocks which were at 60–65 °C during the Early Cretaceous after Uriarte (1997). These results imply the circulation of hydrothermal fluids 20 to 40 °C hotter than the surrounding rock during the Early Cretaceous. Considering a geothermal gradient of 40 °C/km, a surface temperature of 20 °C during the Early Cretaceous (Uriarte, 1997), and fluid temperatures of 80–100 °C, the initial depth of the mineralizing fluids can be estimated to be about 2–3 km for most of the fluorite localities (Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémy, and Antully) and depths of 5 km for the hottest fluids (> 200 °C). The first and final melting temperatures allow to determine the CaCl_2 – NaCl contents in fluid inclusions, reported in the ternary diagram (Fig. 13B and Table 2). In the ternary diagram, the distribution of fluid inclusion data shows an evolution of a H_2O -dominant to CaCl_2 -dominant system (Fig. 13B). The dissolution of carbonate host-rock leads to CaCl_2 -rich fluids and fluorite mineralizations.

By way of comparison, fluid inclusion microthermometric data on the yellow fluorite stage of the Marigny-sur-Yonne fluorite deposit display homogenization temperatures from 75 to 125 °C with a large variation in melting temperatures from –5 to –35 °C (Nigon, 1988, Fig. 13A). For fluorite vein deposits in the Paleozoic crystalline basement of the Morvan Massif (Voltennes, Maine, Argentolle; Joseph, 1974; Marchand et al., 1976; Valette, 1983; Jebrak, 1984; Nigon, 1988), the homogenization temperatures range from 130 to 160 °C (up to 200 °C) and the melting temperatures range from –5 to 0 °C for the majority of the data, and occasionally down to –12 °C (Joseph, 1974; Valette, 1983) for the first purple-green fluorite stage (Fig. 13A). At Argentolle and Maine, the homogenization temperatures of the latest yellow fluorite stage range from 80 to 120 °C and the melting temperatures range from –11 to –14 °C (Valette, 1983; Joseph, 1974). The microthermometric data on the latest yellow fluorite vein hosted in crystalline rocks are similar to data for the stratabound fluorite of the Pierre-Perthuis and Marigny-sur-Yonne deposits. In the Massif Central at Chaillac, the later yellow fluorite stage crystallized between 80 and 100 °C with a melting temperature from –15.6 to –18.9 °C (Sizaret et al., 2004).

The reliability of microthermometric data for barite crystals has been questioned by some authors (Larson et al., 1973; Bodnar and Bethke, 1984; Ulrich and Bodnar, 1988), especially the meaning of homogenization temperatures. According to these authors, the ease with which barite cleaves can lead to stretching and necking-down features yielding more scattered homogenization temperatures than for other minerals, with overheating up to 10 °C. The microthermometric data for barite must therefore be used with caution for the range of homogenization temperatures (76–152 °C), which is nevertheless consistent with the range of microthermometric data obtained for fluorite.

All these microthermometric data indicate a similar nature for the mineralizing fluids at the origin of the latest fluorite stage (white/yellow fluorite crystals) in stratabound fluorite in the Mesozoic sedimentary cover and vein fluorite in the Paleozoic basement in Burgundy and Indre.

The Sm–Nd age of the geodic fluorite stage (130 ± 15 Ma) at Pierre-Perthuis implies a metallogenic model in which stratabound fluorite deposits formed during the Early Cretaceous in the southeastern part of the Paris Basin (Gigoux et al., 2015). In this model, the unconformity between the crystalline basement and the overlying permeable sedimentary units plays a key role as a conduit for the fluid circulation. The genesis of the fluorite deposits requires very large volumes of brines and sufficient calcium and fluorine contents to precipitate high-grade fluorite districts (Wilkinson, 2001). The circulation of moderate to highly saline fluids in both the sedimentary cover and basement (down to

2000 m to 5000 m depth) has been evidenced from drill holes in the Rhine Graben (Dubois et al., 1996, 2000; Cathelineau and Boiron, 2010). The main mechanisms for fluorite deposition may be the following: (1) mixing of two or more fluids, (2) dilution of ore fluids with cold meteoric water, (3) increase in pH of acid ore fluids ($\text{pH} < 3$), and (4) simple cooling of ore fluids (Richardson and Holland, 1979). Cooling alone is rarely sufficient to result in significant mineral deposition in a limited volume of rock (Wilkinson, 2001). The probability of forming economic concentrations of ore minerals rather depends rather on other processes such as mixing of fluids of variable compositions (Wilkinson, 2001). Mixing of fluids near the basement/cover unconformity has been shown to be one of the key factors for ore formation in the northwestern part of the French Massif Central (Boiron et al., 2010). For instance, fluid circulations at the basement/cover unconformity are of prime importance for mass transfer and especially for the genesis of Pb–Zn, F, Ba, Ag, and U-deposits (Boiron et al., 2010). Upward brine migration at the unconformity between the basement and the sedimentary cover, below an impermeable layer, and mixing with deeper and hotter fluids in the fault zone could have generated the stratabound deposits of Burgundy during the Early Cretaceous. A similar genesis has been proposed for Pb–Zn, F, Ba deposits in Poitou during the Late Jurassic (Boiron et al., 2010; Cathelineau et al., 2012). In the eastern Paris Basin, extensive cementation of the Jurassic limestones is due to fluid flow during the Early Cretaceous (Brigaud et al., 2009). Hydrothermal fluid flow events related to an extensional regime during the Mesozoic period also associated with fluorite mineralization have been highlighted in many metallogenic studies in France and Europe (Cardellach et al., 2002; Munoz et al., 2005; Piqué et al., 2008; Sanchez et al., 2010; Cathelineau et al., 2012). The genesis of the stratabound fluorite deposits in Burgundy is associated with deep hydrothermal fluid circulation and the presence of CaCl_2 -rich brines. This hydrothermal event can be linked to the rifting of the Bay of Biscay, which produced flexural deformation in the Paris Basin during the Early Cretaceous (Gigoux et al., 2015; Guillocheau et al., 2000).

5.4. Similarities and differences between the stratabound fluorite deposits

The general characteristics and paragenetic sequence of stratabound fluorite deposits reveal similarities and differences between the four main deposits (Table 3).

Firstly, all deposits are stratabound and spatially related to an unconformity between crystalline rocks and sedimentary strata. The sedimentary host strata, even though different lithologically (dolomite, limestone, and sandstone/conglomerate), were invariably permeable before mineralization. The upper part of the granitic unit was also permeable due to intense alteration by Triassic paleoweathering (Ricordel et al., 2007). These permeable sedimentary units are covered by three low-permeability formations: (1) the Rhaetian black/green marls (Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne), (2) the Argiles à Promicroceras (Courcelles-Frémy), and (3) the Carnian/Norian Marnes Irisées Formation (Antully; Fig. 2). The permeable sedimentary units are rather thin (<10 m) but occur over a large surface area. The carbonate host rocks are dolomites and limestones with calcite clasts, bioclasts and blocky calcite cement, while the sandstone host rocks contain intergranular calcite cement. The early replacement and/or dissolution and karstification processes affected the carbonate-rich phases in all the fluorite deposits from the microscale (moldic vugs) to macroscale (meter-sized cavities). Isolated cubes in the host rock suggest mineralogical replacement of calcite by fluorite. Cubes forming an isopachous fringe around geodes suggest dissolution followed by fluorite filling. The minor early sulfide stage is common to all deposits. Silicification is irregularly distributed in the Triassic and Lower Jurassic carbonate and sandstone host rocks, and it is clearly not linked to their lithology or age, but affects the base of the Mesozoic sedimentary cover (Courel, 1982), as does fluorite mineralization. The silicified zone occurrences are closely associated with regional faults suggesting a structural control over the distribution of silicification (Bois, 1978; Soulié de Lafont

Table 3

Summary of the major characteristics of stratabound fluorite deposits and their host rocks in Burgundy.

	Pierre-Perthuis	Marigny-sur-Yonne	Courcelles-Frémy	Antully
Nature of host rocks		Dolomite	Limestone	Sandstone/conglomerate
Nature of basement	Two-mica granite	Gneiss/rhyolite	Gneiss	Two-mica granite
Age of host rocks		Triassic (Carnian–Norian)	Jurassic	Triassic
Type of deposit		Stratabound fluorite deposit spatially related to an unconformity		
Structure of deposit	One Triassic permeable unit (up to 10 m) between two impermeable units: 1) the basement on the bottom (without the permeable upper part) and 2) the marls on the top			
Replacement of carbonate phase		Dolomite		Blocky Calcite Cement
Early sulfide stage			Galena–sphalerite–pyrite	
Economic fluorite stages		Euhedral and geodic fluorite stages (Fleuh and Flgeo)		
Non-economic fluorite stages	Microcrystalline fluorite			Anhedra fluorite
Number of stages	Fluorite: 3; Barite: 3; Quartz: 3	Fluorite: 2; Barite: 2; Quartz: 4	Fluorite: 2; Barite: 2; Quartz: 3	Fluorite: 3; Barite: 1; Quartz: 4
Temperature	Fluorite: 80–100 °C; Barite: 80–150 °C (>200 °C)	Fluorite: 80–130 °C (Nigon, 1988)	Fluorite: 70–100 °C; Barite: 100–140 °C	Fluorite: 70–160 °C (locally > 200 °C)

and Lhégu, 1980). The euhedral and the geodic fluorite stages are very well developed for all the deposits, forming the world-class economic grades.

The differences in fluorite mineralization mainly relate to the lithology of the host rocks. The stratabound deposits occur in three different host rocks: (1) dolomite, Assise de Chitry Formation (Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Chitry-les-Mines); (2) limestone, Lumachelle and Calcaires à Gryphées arquées Formations (Courcelles-Frémy); and (3) sandstone, Grès d'Antully Formation (Antully). The ages of the rocks hosting the fluorite mineralizations are also different and vary from Anisian to Sinemurian (247–191 Ma; Gradstein et al., 2012). Galena and sphalerite are more abundant in mineralizations on the northwestern edge of the Morvan Massif (Chitry-les-Mines and Marigny-sur-Yonne). The microcrystalline fluorite stage is minor and was identified at Pierre-Perthuis only, while anhedra fluorite is observed exclusively at Antully. The number of fluorite, barite, and quartz stages may differ between the fluorite deposits. The Antully deposit has three fluorite stages versus two for the Courcelles-Frémy and Marigny-sur-Yonne deposits. The carbonate-hosted deposits at Courcelles-Frémy have three quartz stages (Qz_{mic} , Qz_f and Qz_{gra}) but four quartz stages in the sandstone-hosted deposit. Microcrystalline quartz is the major quartz stage in the carbonate-hosted deposit and appears after the first euhedral fluorite and barite stages. In the sandstone hosted-deposit, the microcrystalline quartz is the minor quartz stage and appears when the fluorite mineralization is scarce.

6. Conclusion

The stratabound fluorite deposits in Burgundy are hosted by Carnian/Norian dolomites (237–209 Ma; Gradstein et al., 2012), Hettangian–Sinemurian limestones (201–191 Ma), and Anisian/Ladinian sandstones and conglomerates (247–237 Ma). The detailed petrographic study enabled us to establish a well-constrained paragenesis for all deposits. The main results are summarized below:

- (1) For all deposits, the fluorite deposition processes are characterized by two corrosion (dissolution or karstification) events affecting the carbonate-rich phases of dolomite host rock at Pierre-Perthuis and Marigny-sur-Yonne, limestone host rock composed of clasts (ooids, oncoids, peloids), bioclasts (gastropods, bivalves), and blocky calcite cement at Courcelles-Frémy, and the blocky calcite cement of the sandstone at Antully.
- (2) The general paragenesis is composed of two major mineral successions of “fluorite-barite-quartz” occurring after the two dissolution or karstification events. The dissolution of dolomitic and calcitic host rocks led to an enrichment in Ca in the fluid, which played a key role in the fluorite formation.
- (3) The microthermometric study suggests that the fluorite mineralization was triggered by the circulation of $CaCl_2$ -rich brines with

moderate to high salinity. Brine temperatures mainly ranged from 80 °C to 100 °C with sporadic warmer temperatures. Considering the thermal history of central Burgundy during the Cretaceous, the geodic fluorite mineralization was caused by deep ascendant hydrothermal Ba-F-rich brine flow during the Early Cretaceous in the Paris Basin.

- (4) The cap rock retained the hydrothermal fluids in the 10 m thick permeable sedimentary strata unconformably overlying the crystalline basement. The permeable sedimentary strata provided a conduit for fluid circulation and host rock for the stratabound deposits.
- (5) In the northern Massif Central province, the present knowledge suggests that fluorite mineralization could be related to two events in relation to the European geodynamic history. The first event (about 180 Ma) is characterized by fluorite veins formation in crystalline basement whereas the second event occurred as stratabound deposit in sediments just above the unconformity.

Conflict of interest

The submission adheres to publishing ethics policy. There are no any conflicts of interest for this study.

Acknowledgments

This study is part of a collaborative project between the BRGM and Paris-Sud University. It was supported by a BRGM PhD grant to the first author and was funded in part by the CNRS-INSU “Connaissance et Technologie du Sous-Sol pour son Exploitation et Usage Durable” (CESSUR) research program. We thank Jean Lhégu, Jacques Thibieroz and Daniel Leroy for the loan of fluorite samples. We are grateful to Georges Gand and Elise Bouchet for their helpful discussions and involvement in the exploration work at Antully by the Garrot-Chaillac company. We are indebted to Valérie Godart and Philippe Blanc (Lithologie Bourgogne) for the high quality of thin sections, Rémy Pichon for assistance with SEM-BSE observations and Michel Dubois for the Raman spectroscopy analyses. We sincerely thank H.G. Dill and S. Sizaret for their constructive comments that improved the article and F.M. Pirajno as the editor-in-chief.

References

- Baele, J.-M., Monin, L., Navez, J., André, L., 2012. Systematic REE partitioning in cubo-dodecahedral fluorite from Belgium revealed by cathodoluminescence spectral imaging and laser ablation-ICP-MS. *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*. Springer, pp. 23–30.
- Barbarand, J., Quesnel, F., Pagel, M., 2013. Lower Paleogene denudation of Upper Cretaceous cover of the Morvan Massif and southeastern Paris Basin (France) revealed by AFT thermochronology and constrained by stratigraphy and paleosurfaces. *Tectonophysics* 608, 1310–1327.

- Baubron, J.C., Jébrak, M., Joannès, C., Lhégu, J., Touray, J.C., Ziserman, A., 1980. Nouvelles datations K/Ar sur des filons à quartz et fluorine du Massif Central français. *C. R. Acad. Sci.* 290, 951–953.
- BinMerdhah, A.B., Yassin, A.A.M., Muherei, M.A., 2010. Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. *J. Pet. Sci. Eng.* 70, 79–88.
- Bodnar, R.J., Bethke, P.M., 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions I: fluorite and sphalerite at 1 atm confining pressure. *Econ. Geol.* 79, 141–161.
- Boirat, J., Lhégu, J., Touray, J., Soulé de Lafont, D., 1980. Nouvelles observations sur le gisement stratiforme de fluorine et barytine de Courcelle-Frémy (Morvan, France). *C. R. Acad. Sci.* 291, 5–8.
- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Richard, A., 2010. Fluid flow and metal deposition near basement/cover unconformity: lessons and analogies from Pb–Zn–F–Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits. *Geofluids* 10, 270–292.
- Bois, M., 1978. La base de la transgression mésozoïque sur la bordure Ouest et Nord du Morvan. Corrélation par diagraphie, étude sédimentologique, minéralisations associées Thèse de doctorat, Univ. Dijon, 258 p., 2 vol.
- Brigaud, B., Durlot, C., Deconinck, J.-F., Vincent, B., Thierry, J., Trouiller, A., 2009. The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic Limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sediment. Geol.* 222, 161–180.
- Burnol, L., Lhégu, J., 1957. Chitry-les-mines (nièvre). Rapport d'ensemble BRGM. A. 1273 194 p.
- Caillière, S., Kraut, F., Horon, O., Lefavrais-Raymond, A., Rouire, J., 1968. Notice Explicative. Carte Géologique France (1/50000), Feuille Quarré-les-Tombes (467). Orléans, BRGM 8 p.
- Canals, A., Cardellach, E., Rye, D.M., Ayora, C., 1992. Origin of the Atrevida Vein (Catalonian Coastal Ranges, Spain): mineralogical, fluid inclusion and stable isotope study. *Econ. Geol.* 87, 142–153.
- Cardellach, E., Canals, A., Grandia, F., 2002. Recurrent hydrothermal activity induced by successive extensional episodes: the case of the Berta F–(Pb–Zn) vein system (NE Spain). *Ore Geol. Rev.* 22, 133–141.
- Carrat, H.G., 1969. Evolution de la granitisation et du volcanisme dans le Morvan. Bulletin de la Société Géologique de France 57–XI, 574–587.
- Cathelineau, M., Boiron, M.C., 2010. Downward penetration and mixing of sedimentary brines and dilute hot waters at 5 km depth in the granite basement at Soultz-sous-Forêts (Rhine graben, France). *Comptes Rendus Géoscience* 342, 560–565.
- Cathelineau, M., Boiron, M.C., Fourcade, S., Ruffet, G., Clauer, N., Belcourt, O., Coulbaly, Y., Banks, D.A., Guillocheau, F., 2012. A major Late Jurassic event at the basin/basement unconformity in western France: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K–Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context. *Chem. Geol.* 322–323, 99–120.
- Courel, L., 1982. Les facies de transgression du trias sur la bordure nord-est du Massif Central français. *Geol. Rundsch.* 71, 773–781.
- Davaine, J.J., 1980. Les croûtes silico-fluorées mésozoïques du Bazois, description et modèle d'évolution. *Mem. BRGM* 104, 211–241.
- Delfour, J., Guerrot, C., 1997. Age Viséen inférieur du microgranite de Picampois (Nièvre). Contribution à l'étude du magmatisme carbonifère du Morvan. *Géol. Fr.* 2, 3–12.
- Dill, H.G., 2010. The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: mineralogy and geology from aluminium to zirconium. *Earth-Sci. Rev.* 100, 1–420.
- Dill, H.G., Weber, B., 2010a. Accessory minerals of fluorite and their implication regarding the environment of formation (Nabburg-Wölsendorf fluorite district, SE Germany), with special reference to tetrad fluorite. *Ore Geol. Rev.* 37, 65–86.
- Dill, H.G., Weber, B., 2010b. Variation of color, structure and morphology of fluorite and the origin of the hydrothermal F–Ba deposits at Nabburg-Wölsendorf, SE Germany. *N. Jb. Mineral. (Abh.)* 187 (2), 113–132.
- Dill, H.G., Weber, B., Eigler, G., Kaufhold, S., 2012. The fluorite deposits NE of Regensburg, SE Germany – A mineralogical and chemical comparison of unconformity-related fluorite vein-type deposits. *Chemie der Erde* 72, 261–278.
- Dommergues, J.L., 2012. Les ammonites hettangiennes de l'ancienne mine de fer de Beauregard (Thoste, Côte-d'Or, France). *Rev. Paléobiol.* 31, 235–265.
- Dubois, M., Ledéret, B., Potdevin, J.L., Vançon, S., 2000. Determination of the formation conditions of carbonates in an alteration zone of the Soultz-sous-Forêts granite (Rhine Graben): the fluid inclusions record. *C. R. Acad. Sci. II* 331, 303–309.
- Dubois, M., Ougougdal, A., Mohamed, Merre, P., Royer, J.J., Boiron, M.C., Cathelineau, M., 1996. Temperature of paleo- to modern self-sealing within a continental rift basin: the fluid inclusion data (Soultz-sous-Forêts, Rhine graben, France). *Eur. J. Mineral.* 8, 1065–1080.
- Esteban, M., Taberner, C., 2003. Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and/or cooling of brines. *J. Geochem. Explor.* 78, 355–359.
- Flügel, E., 2004. Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis. Interpretation and Application. Springer, Berlin.
- Galindo, C., Tornos, F., Darbyshire, D.P.F., Casquet, C., 1994. The age and origin of the barite-fluorite (Pb–Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish Central System, Spain): a radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study. *Chem. Geol.* 112, 351–364.
- Gigoux, M., Delpéch, G., Guerrot, C., Pagel, M., Augé, T., Négrel, P., Brigaud, B., 2015. Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm–Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratiform fluorite deposit. *Mineral. Deposita* 50, 455–463.
- Gleeson, S.A., Wilkinson, J.J., Stuart, F.M., Banks, D.A., 2001. The origin and evolution of base metal mineralising brines and hydrothermal fluids, South Cornwall, UK. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2067–2079.
- Gourault, C., 1999. Géologie des Gîtes Minéraux du Morvan. Minéralisations du socle et de la couverture mésozoïque. Société d'Histoire Naturelle et des amis du musée d'Autun 279 p.
- Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G., 2012. The Geologic Time Scale 2012 vol. 1 and 2. Elsevier 1444p.
- Guillocheau, F., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Friedenberg, R., Garcia, J.-P., Gaulier, J.-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., La Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodin. Acta* 13, 189–246.
- Hanor, J.S., 1980. Dissolved methane in sedimentary brines: potential effect on PVT properties of fluid inclusions. *Econ. Geol.* 75, 603–671.
- Jébrak, M., 1984. Contribution à l'histoire naturelle des filons (F, Ba) du domaine varisque français et marocain : essai de caractérisation structurale et géochimique des filons en extension et en décrochement. Thèse de doctorat en Sciences, Univ. Orléans Doc BRGM n°99, 510 p.
- Joseph, D., 1974. Etude géologique et minéralogique des gisements de fluorine de Voltenne et de Maine (Saône-et-Loire). Thèse 3ème cycle, Orléans 82 p., 22 fig., 8 tab., 1 ann., 3 pl. photo, 12 pl. h.t.
- Joseph, D., Bellon, H., Derre, C., Touray, J.C., 1973. Fluorite veins dated in the 200 million year range at La Petite Verrière and Chavaniac, France. *Econ. Geol.* 68, 707–708.
- Larson, L.T., Miller, J.D., Nadeau, J.E., Roedder, E., 1973. Two sources of error in low temperature inclusion homogenization determination, and corrections on published temperature for the East Tennessee and Laisvall deposits. *Econ. Geol.* 68, 113–116.
- Leach, D.L., 1980. Nature of mineralizing fluids on the barite deposits of central and south-east Missouri. *Econ. Geol.* 75, 1168–1180.
- Leach, D.L., Bradley, D., Lewchuk, M.T., Symons, D.T.A., De Marsily, G., Brannon, J., 2001. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research. *Mineral. Deposita* 36, 711–740.
- Leach, D.L., Taylor, R.D., Fey, D.L., Diehl, S.F., Saltus, R.W., 2010. A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores. Scientific USGS report 2010–5070-A.
- Lhégu, J., 1978. Ressources minières françaises, tome 3. Les gisements de fluorine (situation en 1978) 225 p.
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C., 1976. Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides — application au gîte de Maine (71–Cordes, France). *Mineral. Deposita* 11, 357–379.
- Meyer, M., Brockamp, O., Clauer, A., Renk, A., Zuther, M., 2000. Further evidence for a Jurassic mineralizing event in Central Europe: K–Ar dating of hydrothermal alteration and fluid inclusion systematics in wall rocks of the Käfersteige fluorite vein deposit in the northern Black Forest, Germany. *Mineral. Deposita* 35, 754–761.
- Millot, G., 1960. Silice, silex, silicification et croissance des cristaux. *Bull. Serv. Carte Géol.* 13, 129–146.
- Munoz, M., Premo, W.R., Courjault-Radé, P., 2005. Sm–Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. *Mineral. Deposita* 39, 970–975.
- Nigon, P., 1988. La Fluorine Stratiforme de la Bordure Ouest du Morvan: Géologie, Géochimie et Modélisation. Thèse de Troisième Cycle. Univ. Orléans 252 p.
- Pelch, M., Appold, M., Emsbo, P., Bodnar, R., 2015. Constraints from fluid inclusion compositions on the origin of Mississippi Valley-type mineralization in the Illinois–Kentucky district. *Econ. Geol.* 110, 787–808.
- Pfaff, K., Koenig, A., Wenzel, T., Ridley, I., Hildebrandt, L.H., Leach, D.L., Markl, G., 2011. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colomorph ZnS: incorporation mechanisms and implications for their genesis. *Chem. Geol.* 286, 118–134.
- Piqué, A., Canals, A., Grandia, F., Banks, D.A., 2008. Mesozoic fluorite in NE Spain record regional base metal-rich brine circulation through basin and basements during extensional events. *Chem. Geol.* 257, 139–152.
- Pósfai, M., Dunin-Borkowski, R.E., 2006. Sulfides in biosystems. *Rev. Mineral. Geochem.* 61, 679–714.
- Richardson, C.K., Holland, H.D., 1979. Fluorite deposition in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1327–1335.
- Richardson, C.K., Pinckney, D.M., 1984. The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock fluorspar district, Illinois: mineralogy, paragenesis, and fluid inclusions. *Econ. Geol.* 79, 1833–1856.
- Ricordel, C., Parcerisa, D., Thiry, M., Moreau, M.G., Gómez-Gras, D., 2007. Triassic magnetic overprint related to albitization in granites from the Morvan massif (France). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 251, 268–282.
- Risler, J.J., 1974. Description et classification géologique des sources minérales et thermales du Massif Central. Rapport BRGM 74 SGN 418 MCE.
- Rolin, P., Stussi, J.M., 1991. Décrochements intracrustaux et intrusions granitiques carbonifères dans le Morvan (Massif central français). *Bull. Soc. Geol. Fr.* 162, 123–130.
- Sanchez, V., Cardellach, E., Corbella, M., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Boyce, A.J., 2010. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. *Ore Geol. Rev.* 37, 87–100.
- Schwinn, G., Markl, G., 2005. REE systematic in hydrothermal fluorite. *Chem. Geol.* 216, 225–248.
- Senko, J.M., Campbell, B.S., Henriksen, J.R., Elshahed, M.S., Dewers, T.A., Krumholz, 2004. Barite deposition resulting from phototrophic sulfide-oxidizing bacterial activity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 773–780.
- Sizaret, S., Chen, Y., Chauvet, A., Marcoux, E., Touray, J.C., 2003. Magnetic fabrics and fluid flow directions in hydrothermal systems. A case study in the Chaillac Ba–F–Fe deposits (France). *Earth Planet. Sci. Lett.* 206, 555–570.
- Sizaret, S., Marcoux, E., Boyce, A., Jébrak, M., Stevenson, R., Ellam, R., 2009. Isotopic (S, Sr, Sm/Nd, D, Pb) evidences for multiple sources in the Early Jurassic Chaillac F–Ba ore deposit (Indre, France). *Bull. Soc. Geol. Fr.* 180, 83–94.
- Sizaret, S., Marcoux, E., Jébrak, M., Touray, J.C., 2004. The Rossignol fluorite vein, Chaillac, France: multiphase hydrothermal activity and intravein sedimentation. *Econ. Geol.* 99, 1107–1122.

- Soulé de Lafont, D., Lhégu, J., 1980. Les gisements stratiformes du Morvan (Sud-Est du bassin de Paris, France). Publications du 26^{ème} Congrès Géologique International, Paris, Délégation générale à la recherche scientifique et technique Fascicule E2, 40 p.
- Steele-MacInnis, M., Bodnar, R.J., Naden, J., 2011. Numerical model to determine the composition of H₂O–NaCl–CaCl₂ fluid inclusions based on microthermometric and micro-analytical data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 21–40.
- Steiger, R.H., Jäger, E., 1977. Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 36, 359–362.
- Ulrich, M.R., Bodnar, R.J., 1988. Systematics of stretching of fluid inclusions II: barite at 1 atm confining pressure. *Econ. Geol.* 83, 1037–1046.
- Uriarte, J.A., 1997. Maturité thermique des sédiments de la bordure Sud-Est du bassin de Paris. Thèse de doctorat, Terre et Environnement, Genève vol. 9 146 p.
- Valette, C.O., 1983. Karst et Filons à Fluorine Dans le Faisceau Synclinal du Morvan : le Gisement d'Argentolle (Saône et Loire, France). Thèse de Troisième Cycle, Univ, Orléans 300 p.
- Walker, T.R., 1960. Carbonate replacement of detrital crystalline silicate minerals as a source of authigenic silica in sedimentary rocks. *Bull. Geol. Soc. Am.* 71, 145–152.
- Wilkinson, J.J., 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos* 55, 229–272.

Supplementary data 1

Deposit	Sample	Mineral	Th (°C)	Tm ice (°C)	Te (°C)	Salinity (wt. % CaCl ₂)	Salinity (wt. % NaCl)	Type
Pierre-Perthuis	RP3-1	fluorite	91	-13,6	-33,5	13,5	3,5	P
Pierre-Perthuis	RP3-2	fluorite	93	-14,0	-31,8	13,0	4,3	P
Pierre-Perthuis	RP3-3	fluorite	87	-13,4				P
Pierre-Perthuis	RP3-4	fluorite	91	-13,7	-36,1	14,4	2,7	S
Pierre-Perthuis	RP3-5	fluorite	89	-13,8	-32,6	13,3	3,9	S
Pierre-Perthuis	RP3-6	fluorite	90	-13,3	-33,5	13,3	3,4	S
Pierre-Perthuis	RP3-7	fluorite	88	-14,0	-32,4	13,3	4,0	S
Pierre-Perthuis	RP3-8	fluorite	89	-12,8	-32,2	12,6	3,9	S
Pierre-Perthuis	RP3-9	fluorite	89	-13,8	-36,4	14,5	2,6	S
Pierre-Perthuis	RP3-10	fluorite	88	-13,9	-37,2	14,8	2,4	S
Pierre-Perthuis	RP3-11	fluorite	93	-13,0	-34,1	13,4	3,2	S
Pierre-Perthuis	RP3-12	fluorite	85	-13,3	-35,0	13,9	2,9	S
Pierre-Perthuis	RP3-13	fluorite	83	-13,8	-36,1	14,4	2,7	S
Pierre-Perthuis	RP3-14	fluorite	91	-12,8	-38,4	14,3	2,1	S
Pierre-Perthuis	RP3-15	fluorite	90	-13,9	-38,4	15,0	2,2	S
Pierre-Perthuis	RP3-16	fluorite	101	-12,6	-33,5	12,9	3,3	P
Pierre-Perthuis	RP3-17	fluorite	91	-12,5	-36,3	13,7	2,5	S
Pierre-Perthuis	RP3-18	fluorite	88	-12,7	-39,3	14,4	1,9	S
Pierre-Perthuis	RP3-19	fluorite	99	-13,5	-36,4	14,3	2,6	P
Pierre-Perthuis	RP3-20	fluorite	87	-12,4	-39,0	14,1	1,9	S
Pierre-Perthuis	RP3-21	fluorite	84	-12,8	-42,2	14,8	1,5	S
Pierre-Perthuis	RP3-22	fluorite	87	-12,6	-43,1	14,8	1,4	S
Pierre-Perthuis	RP3-23	fluorite	95	-12,2	-37,6	13,8	2,2	P
Pierre-Perthuis	RP3-24	fluorite	90	-12,0	-39,7	14,0	1,8	S
Pierre-Perthuis	RP3-25	fluorite	89	-12,7	-42,4	14,8	1,5	S
Pierre-Perthuis	RP3-26	fluorite	94	-12,1	-45,9	14,7	1,2	P
Pierre-Perthuis	RP3-27	fluorite	87	-12,3	-40,5	14,3	1,7	S
Pierre-Perthuis	RP3'-1	fluorite	96	-9,2	-38,3	11,7	1,7	P
Pierre-Perthuis	RP3'-2	fluorite	97	-9,0	-38,0	11,5	1,7	P
Pierre-Perthuis	RP3'-3	fluorite	97	-9,0	-37,3	11,4	1,9	P
Pierre-Perthuis	RP3'-4	fluorite	93	-8,9	-36,1	11,1	2,1	S
Pierre-Perthuis	RP3'-5	fluorite	88	-8,7	-41,1	11,6	1,3	S
Pierre-Perthuis	RP3'-6	fluorite	90	-9,1	-34,2	10,8	2,5	S
Pierre-Perthuis	RP3'-7	fluorite	89	-9,7	-41,8	12,5	1,3	S
Pierre-Perthuis	RP3'-8	fluorite	95	-8,9	-36,3	11,1	2,0	S
Pierre-Perthuis	RP3'-9	fluorite	94	-9,1	-35,5	11,1	2,2	S
Pierre-Perthuis	RP3'-10	fluorite	92	-9,6	-40,3	12,3	1,5	P
Pierre-Perthuis	RP3'-11	fluorite	92	-8,7	-38,4	11,3	1,6	S
Pierre-Perthuis	RP3'-12	fluorite	92	-8,7	-41,3	11,7	1,3	S
Pierre-Perthuis	RP3'-13	fluorite	91	-9,0	-39,1	11,7	1,6	S
Pierre-Perthuis	RP3'-14	fluorite	92	-9,3	-39,6	12,0	1,5	S
Pierre-Perthuis	RP3'-15	fluorite	88	-9,0	-37,1	11,3	1,9	S
Pierre-Perthuis	RP3'-16	fluorite	98	-9,3	-36,5	11,5	2,0	P
Pierre-Perthuis	RP3'-17	fluorite	94	-9,2				S
Pierre-Perthuis	RP3'-18	fluorite	93	-9,4	-37,3	11,7	1,9	S
Pierre-Perthuis	RP3'-19	fluorite	95	-9,8	-37,8	12,1	1,9	P
Pierre-Perthuis	RP3'-20	fluorite	96	-9,7	-37,7	12,0	1,9	P
Pierre-Perthuis	RP3'-21	fluorite	87	-9,6	-42,8	12,6	1,2	S
Pierre-Perthuis	RP3'-22	fluorite	95	-12,3	-34,7	13,1	2,9	P
Pierre-Perthuis	RP3'-23	fluorite	87	-11,7	-36,1	13,1	2,4	S
Pierre-Perthuis	RP3'-24	fluorite	98	-12,4	-34,6	13,1	2,9	P
Pierre-Perthuis	PP12-1	fluorite	193	-11,8				P
Pierre-Perthuis	PP12-2	fluorite	190	-13,0				S
Pierre-Perthuis	PP12-3	fluorite	245	-11,9	-21,1			S
Pierre-Perthuis	PP12-4	fluorite	223	-13,6	-24,5	6,5	10,7	S
Pierre-Perthuis	PP12-5	fluorite	157	-13,8	-29,7	13,2	6,0	S
Pierre-Perthuis	PP12-6	fluorite	226	-13,0	-30,0	11,6	5,0	P
Pierre-Perthuis	PP12-7	fluorite	184	-13,1	-32,4	12,8	3,8	S
Pierre-Perthuis	PP12-8	fluorite	173	-12,2	-31,6	11,9	4,0	S
Pierre-Perthuis	PP12-9	fluorite	223	-15,9	-30,7	14,3	5,5	P
Pierre-Perthuis	PP12-10	fluorite	143	-14,2	-30,8	12,6	4,8	S
Pierre-Perthuis	PP12-11	fluorite	174	-15,8	-29,4	12,9	6,3	S
Pierre-Perthuis	PP12-12	fluorite	173	-15,4	-28,9	12,3	6,6	S
Pierre-Perthuis	PP16brtp-1	barite	152					S
Pierre-Perthuis	PP16brtp-2	barite	121					P
Pierre-Perthuis	PP16brtp-3	barite	112					S
Pierre-Perthuis	PP16brtp-4	barite	145					P
Pierre-Perthuis	PP16brtp-5	barite	76					P
Pierre-Perthuis	PP16brtp-6	barite	83					P
Pierre-Perthuis	PP16brtp-7	barite	150					S
Pierre-Perthuis	PP16brtp-8	barite	104					S
Pierre-Perthuis	PP16brtp-9	barite	125					S
Pierre-Perthuis	PP16brtp-10	barite	99					S
Courcelles-Fré moy	MN25-1	fluorite	93	-0,9	-34,8	1,7	0,4	S
Courcelles-Fré moy	MN25-2	fluorite	88	-3,9				P
Courcelles-Fré moy	MN25-3	fluorite	92	-6,9	-35,3	9,1	1,9	P
Courcelles-Fré moy	MN25-4	fluorite	99	-3,2				P
Courcelles-Fré moy	MN25-5	fluorite	85	-3,3	-31,7	4,6	1,5	S

Courcelles-Fré moy	MN25-6	fluorite	99	-5,7	-45,2	8,9	0,7	P
Courcelles-Fré moy	MN25-7	fluorite	107	-2,6	-42,7	4,7	0,5	P
Courcelles-Fré moy	MN25-8	fluorite	96	-6,8	-37,5	9,4	1,5	S
Courcelles-Fré moy	MN25-9	fluorite	93	-3,0	-31,1	4,1	1,5	S
Courcelles-Fré moy	MN25-10	fluorite	97	-6,5	-37,1	9,0	1,5	S
Courcelles-Fré moy	MN25-11	fluorite	98	-0,8	-38,8	1,7	0,2	P
Courcelles-Fré moy	MN25-12	fluorite	88	-5,2	-40,7	7,9	0,9	S
Courcelles-Fré moy	MN25-13	fluorite	92	-1,2	-48,4	2,5	0,2	S
Courcelles-Fré moy	MN25-14	fluorite	99	-5,3	-39,0	8,0	1,1	P
Courcelles-Fré moy	MN25-15	fluorite	101	-5,4	-42,2	8,3	0,9	P
Courcelles-Fré moy	MN25-16	fluorite	99	-1,0				S
Courcelles-Fré moy	MN25-17	fluorite	95	-3,5				S
Courcelles-Fré moy	MN25-18	fluorite	98	-5,3	-43,2	8,3	0,8	P
Courcelles-Fré moy	MN25-19	fluorite	93	-3,7				S
Courcelles-Fré moy	MN25-20	fluorite	96	-3,4				S
Courcelles-Fré moy	MN25-21	fluorite	90	-4,9	-36,9	7,4	1,3	S
Courcelles-Fré moy	MN25-22	fluorite	99					P
Courcelles-Fré moy	MN25-23	fluorite	95					S
Courcelles-Fré moy	MN25-24	fluorite	90					S
Courcelles-Fré moy	MN25-25	fluorite	95					P
Courcelles-Fré moy	MN25-26	fluorite	85					S
Courcelles-Fré moy	MN25-27	fluorite	90					S
Courcelles-Fré moy	MN25-28	fluorite	101					P
Courcelles-Fré moy	MN25-29	fluorite	80					S
Courcelles-Fré moy	MN25-30	fluorite	84					S
Courcelles-Fré moy	MN25-31	fluorite	89					S
Courcelles-Fré moy	MN25-32	fluorite	100					P
Courcelles-Fré moy	MN25-33	fluorite	106					P
Courcelles-Fré moy	MN17-1	fluorite	72					S
Courcelles-Fré moy	MN25-34	barite	125					S
Courcelles-Fré moy	MN25-35	barite	105					S
Courcelles-Fré moy	MN25-36	barite	115	-7,5	-47,0	10,9	0,8	P
Courcelles-Fré moy	MN25-37	barite	127					S
Courcelles-Fré moy	MN25-38	barite	137					S
Courcelles-Fré moy	MN25-39	barite	134	-7,1	-36,8	9,6	1,6	P
Courcelles-Fré moy	MN25-40	barite	119					S
Antully	AN1-6a	fluorite	98	-14,4	-39,7	15,5	2,0	P
Antully	AN1-6b	fluorite	126	-6,0	-38,8	8,7	1,2	P
Antully	AN1-6c	fluorite	200	-5,5	-47,2	8,7	0,7	P
Antully	AN1-6d	fluorite	237	-5,3	-42,2	8,2	0,9	P
Antully	AN1-6e	fluorite	278	-6,8	-44,2	10,0	0,9	P
Antully	AN1-6f	fluorite	160	-8,6	-39,3	11,3	1,5	S?
Antully	AN1-6g	fluorite	92	-7,5	-41,0	10,5	1,2	P
Antully	AN1-6h	fluorite	125	-6,4	-40,0	9,3	1,2	P
Antully	AN1-6i	fluorite	159	-6,3	-38,8	9,0	1,3	S?
Antully	AN1-6j	fluorite	113	-9,8				P
Antully	AN1-6k	fluorite	250	-0,8	-35,3	1,6	0,3	P
Antully	AN1-6l	fluorite	104					P
Antully	AN1-6m	fluorite	101					P
Antully	AN1-6n	fluorite	93					P
Antully	AN1-6o	fluorite	108					P
Antully	AN1-6p	fluorite	90					P
Antully	AN1-6q	fluorite	159		-41,5			P
Antully	AN1-6r	fluorite	121	-5,2	-37,3	7,7	1,2	P
Antully	AN1-2a	fluorite	82					P
Antully	AN1-2b	fluorite	77	-15,0	-42,6	16,3	1,6	P
Antully	AN2-1a	fluorite	91	-12,4				P
Antully	AN2-1b	fluorite	82					P
Antully	AN2-1c	fluorite	94					S
Antully	AN2-1d	fluorite	103					P
Antully	AN2-1e	fluorite	82					S
Antully	AN2-1f	fluorite	148					P?
Antully	AN2-1g	fluorite	81					P
Antully	AN2-1h	fluorite	72					P
Antully	AN2-1i	fluorite	71					P
Antully	AN2-1j	fluorite	96					P
Antully	AN2-1k	fluorite	103					P
Antully	AN2-1l	fluorite	89					P
Antully	AN2-1m	fluorite	93					P
Antully	AN2-1n	fluorite	96					P

Supplementary data 1: Detailed microthermometric data in fluorite and barite crystals from Pierre-Perthuis, Courcelles-Fré moy and Antully deposits

Résumé :

L'étude pétrographique détaillée des gisements stratiformes de fluorine a permis l'élaboration d'une paragenèse générale commune aux gisements carbonatés et gréseux. Deux séquences minérales de type « fluorine-barytine-quartz » ont été déterminées, précédées d'un événement de dissolution/karstification. Un processus diagénétique important précédant la mise en place de la minéralisation est la dissolution de phases carbonatées dolomitiques, calcaires, ou des ciments calcitiques dans les grès. Cette phase de dissolution provoque la création de cavités métriques ou des vugs millimétriques, colmatés ensuite par de la fluorine, de la barytine et du quartz. Au cours des phases de dissolution/karstification, le fluide va considérablement s'enrichir en calcium, ce qui va jouer un rôle primordial dans la précipitation des cristaux de fluorine.

L'étude de la nature des fluides minéralisateurs pour la génération de fluorine géodique montre que les fluides sont particulièrement riches en CaCl_2 . La gamme majeure des températures des fluides est de 80-100°C, avec quelques données de températures plus élevées. Les salinités sont très élevées à Pierre-Perthuis (12.8 pds. % CaCl_2 en moyenne), plus faible à Courcelles-Fré moy (6.4 pds. % CaCl_2 en moyenne) et très variable dans les grès d'Antully (de 1.6 à 16.3 pds % CaCl_2). Ces données microthermométriques, associées à l'histoire thermique du sud-est du bassin de Paris suggèrent des circulations hydrothermales au Crétacé inférieur et la présence de saumures riches en CaCl_2 .

2. Description de terrain et de forages

2.1 Gisement de Pierre-Perthuis

Le gisement de Pierre-Perthuis peut être découpé en trois grandes unités bien distinctes (Fig. 16A): 1) le granite à deux-micas, 2) 50 cm à 3 m d'arène granitique localement silicifiée et 3) 4 m de dolomie silicifiée (Assise de Chitry). La Roche Percée forme une arche bien visible résultant de l'altération complète de l'arène granitique à cet endroit. Un échantillon typique de l'Assise de Chitry montre la présence de fluorine violette microcristalline, de silice et de poches karstiques remplies de fluorine blanche/jaune automorphes (Figure 16B). Le quartz pyramidé appartenant à la dernière génération de quartz Qz_{gra} est translucide (Figure 16C). La silice forme des filonnets horizontaux et verticaux le long du gisement au sein de l'Assise de Chitry et de l'arène granitique (Figure 16D).

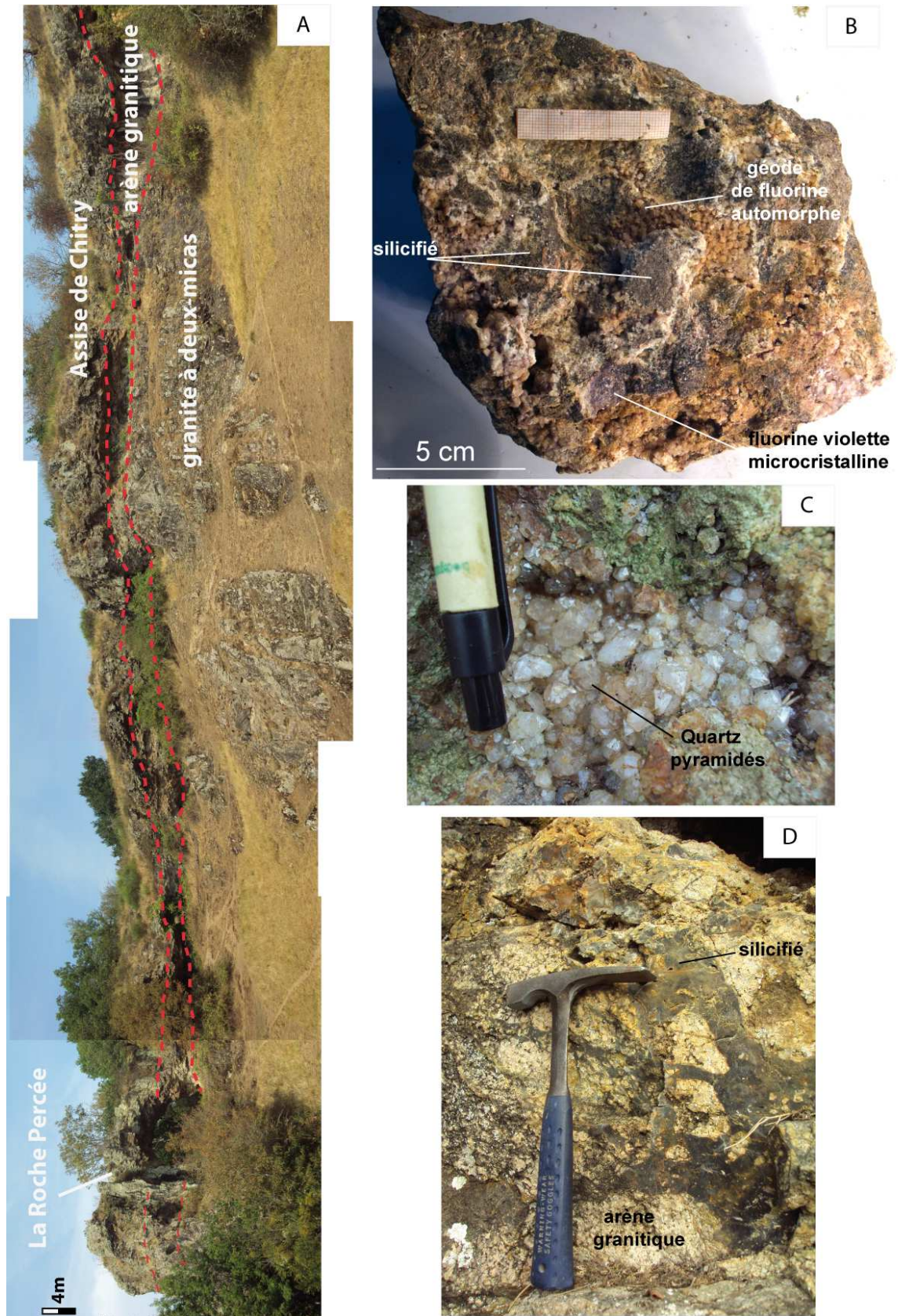
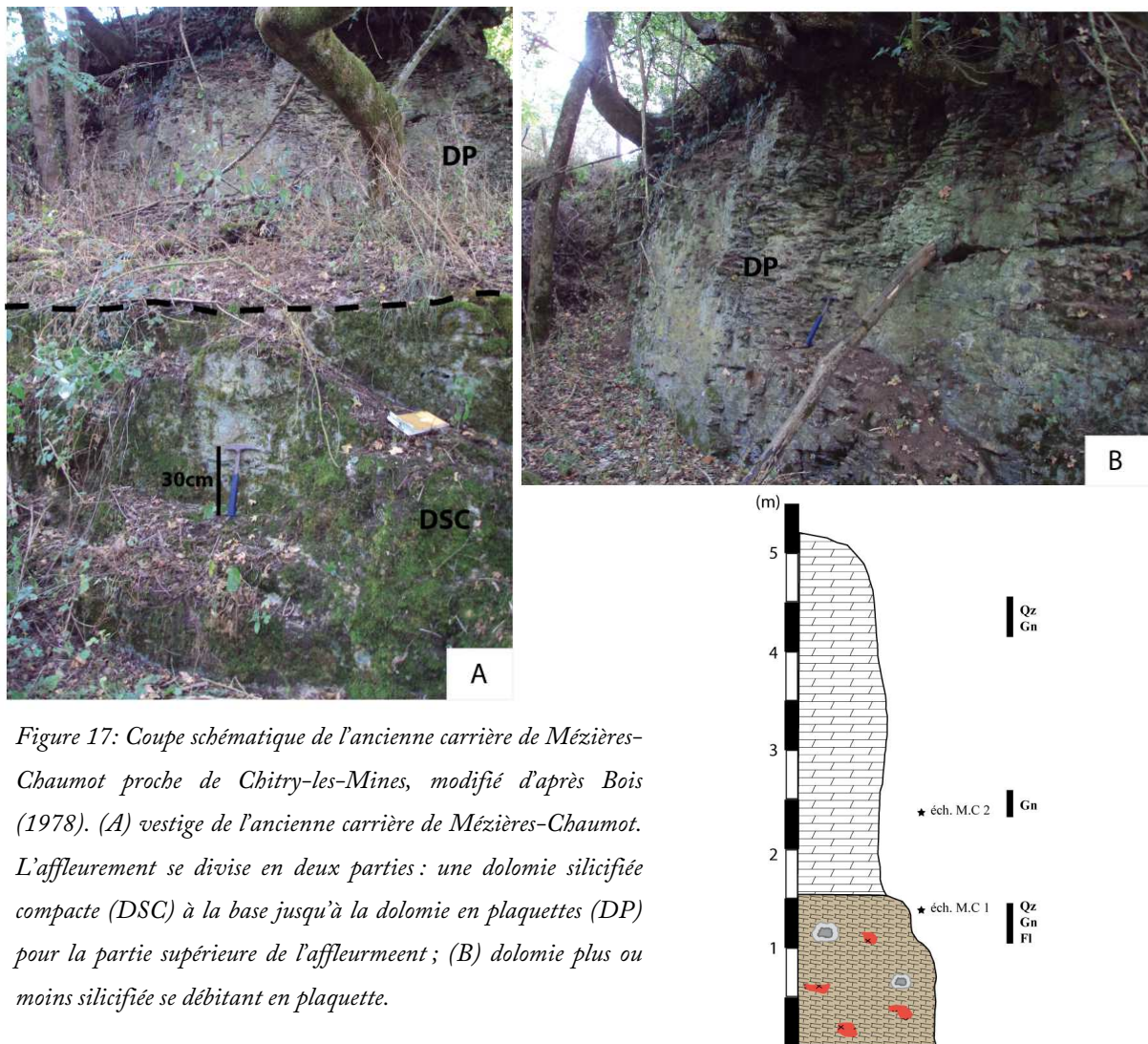


Figure 16 : (A) panorama de l'affleurement de Pierre-Perthuis à la Roche Percée ; (B) faciès karstique typique du gisement de Pierre-Perthuis, avec remplissage de fluorine automorphe ; (C) quartz granulaire pyramidés ; (D) filonnets horizontaux et verticaux de silice au sein de l'arène granitique.

2.2 Ancienne carrière de Mézières-Chaumot (gîte de Chitry-les-Mines)

La coupe de cette carrière a été décrite par Bois (1978) avec la succession de dolomie beige très compacte et silicifiée et d'une dolomie brune en plaquette. Sur le terrain, cette description a été confirmée, avec la présence de ces deux parties dolomitiques distinctes (Figure 17). Dans la partie inférieure (DSC, Figure 17A) la présence macroscopique de cristaux automorphe de galène (jusqu'à 0.5 cm) a été observée au sein de la dolomie silicifiée. Des géodes de quartz pyramidés sont très abondantes dans cette partie, avec des éléments de socle altéré. La partie supérieure (Figure 17B) présente un aspect localement bréchique avec un aspect en « plaquette » pouvant correspondre à un tapis algaire desséché selon Bois (1978). La présence de cristaux quasi centimétriques a également été observée.



2.3 Carrière de Picampoix

L'objectif de l'échantillonnage de la découverte de la carrière de Picampoix (Figure 18) était d'obtenir des échantillons de l'Assise de Chitry « saine » non minéralisée en dehors des zones des gisements stratiformes. La carrière est encadrée par le gîte de Chitry-les-Mines et le gisement de Marigny-sur-Yonne au NO et le gisement d'Egreuil au SE. Le granite de Picampoix, d'âge Viséen inférieur (345 ± 10 Ma, Delfour et Guerrot, 1997) est en effet recouvert localement directement par la dolomie de l'Assise de Chitry (Figure 19A).

La coupe réalisée de la découverte de la carrière est schématisée en Figure 18 avec la position des huit échantillons prélevés le long de cette coupe. La description est la suivante, de la base jusqu'au sommet (Figure 19A):

- 1 m de microgranite altéré avec la présence de galets silicifiés
- 10-15 cm d'argiles vertes
- 3,9 m de dolomie avec la présence de « cargneules » et de lentilles silicifiées. Les cargneules sont caractérisées par la présence de zones karstifiées avec des remplissages de barytine, de quartz et de calcite (Figure 19).
- 1 m de calcaire compact

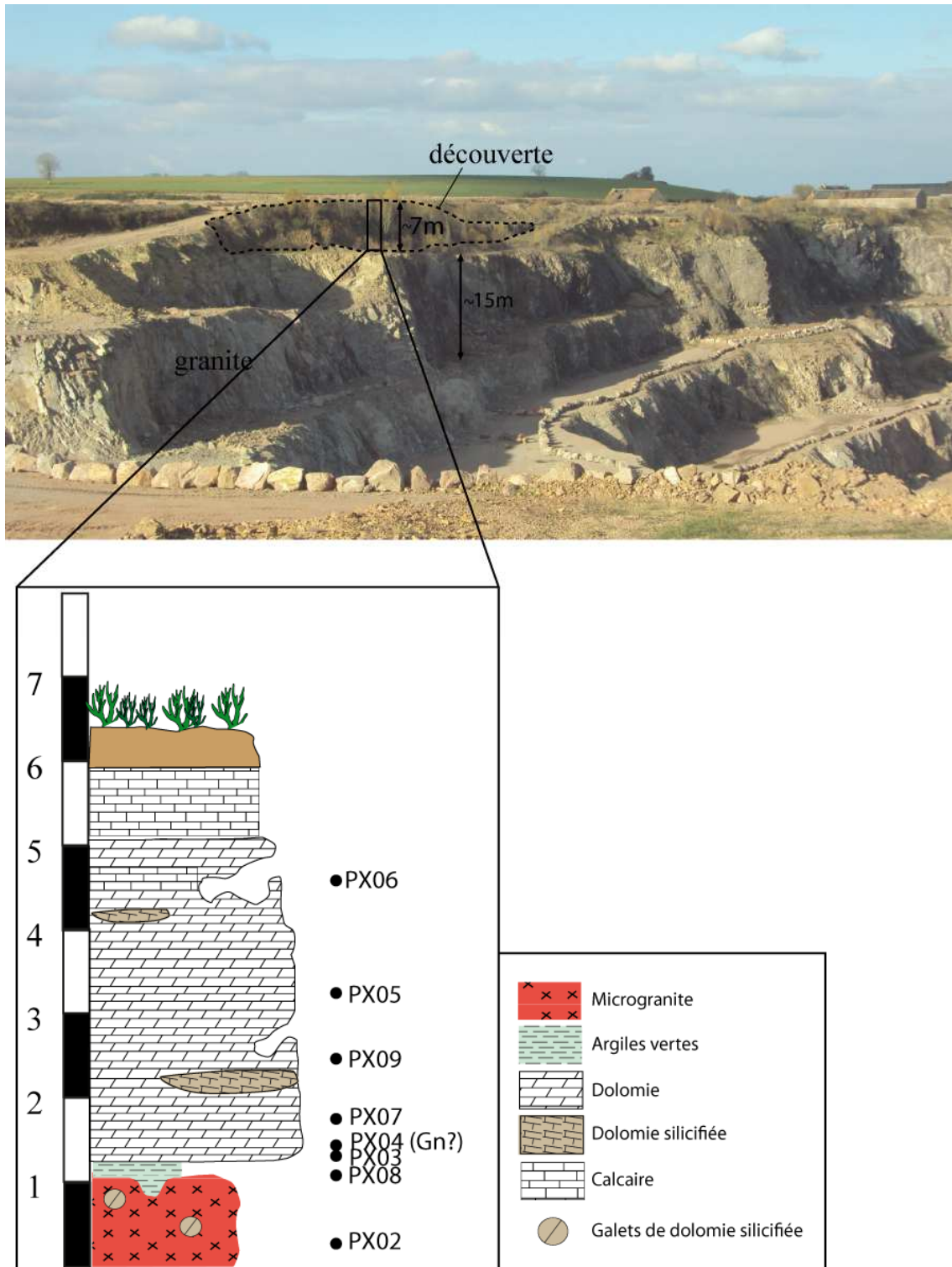
L'Assise de Chitry est composée d'une micro-dolomie constituée de cristaux automorphes à xénomorphes inférieurs à $10 \mu\text{m}$ (Figure 19B). Il existe une porosité importante au sein de cette dolomie avec la présence de bird-eyes, de poches de dissolution et de fractures.

La calcite est abondante au sein de l'Assise de Chitry à Picampoix. Elle minéralise dans les fractures et la porosité de la dolomie (Figure 19C, D). Les cristaux sont sub-automorphes et de tailles variables ($10 \mu\text{m}$ à pluri-millimétrique) avec des formes drusiques et équigranulaire.

La barytine se retrouve sous la forme de gerbes géodiques et de baguettes minéralisées en remplissage de vides au sein de la dolomie (Figure 19 D, E). Des minéralisations de galène sont également

observées avec des cristaux automorphes ou xénomorphes en remplissage de fractures ($>500\ \mu\text{m}$). Des micro-cristaux de pyrite sous la forme sub-automorphe ou framboïdale ($< 10\ \mu\text{m}$) sont observés, associés à la galène, souvent affectés par de l'altération chimique et mécanique.

La fluorine n'a pas été directement observée dans les échantillons, mais sa présence a été observée principalement le long des failles affectant le granite le long de la carrière (com. pers. P. Pinte). La photographie de la figure 19F, montre la présence de fluorine violette automorphe sous la forme d'amas ($< 1\text{mm}$) associée à du quartz en contact du granite.



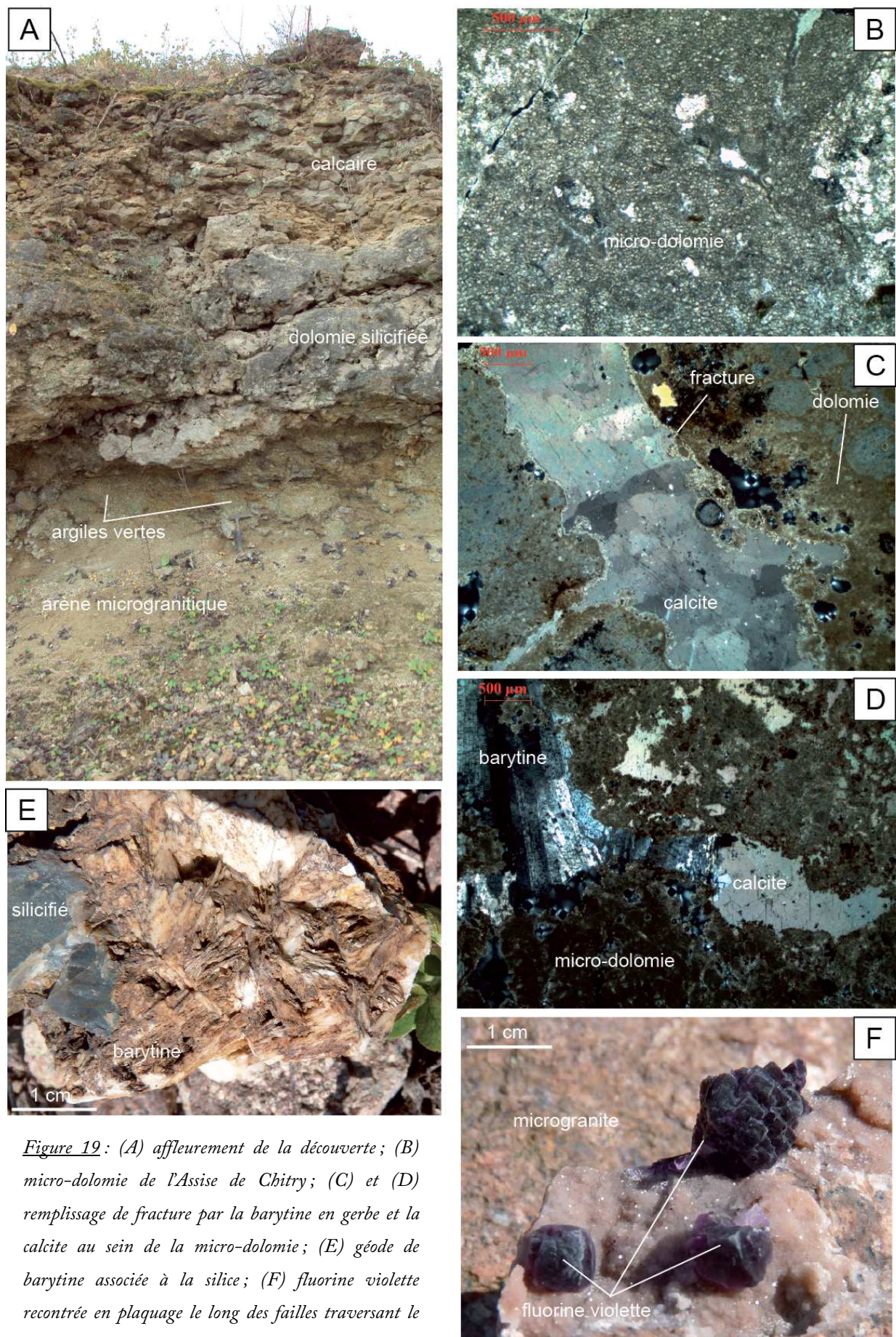


Figure 19: (A) affleurement de la découverte; (B) micro-dolomie de l'Assise de Chitry; (C) et (D) remplissage de fracture par la barytine en gerbe et la calcite au sein de la micro-dolomie; (E) géode de barytine associée à la silice; (F) fluorine violette recontrée en plaquage le long des failles traversant le microgranite (Photo P. Pinte).

2.4 Coupe de Montberthault

Localisé près du gisement de Courcelles-Fré moy, l’affleurement de Montberthault permet de mettre en évidence le contact franc entre le granite à deux-micas et le calcaire lumachellique hettangien (Figure 20A, B, C). La coupe de Montberthault a été étudiée par Bois (1978) avec la mise en évidence de cette discordance. Sur le terrain, la coupe mesure environ 3.5 m (Figure 20) et est composée, pour la partie sédimentaire, d’alternances marno-calcaires avec la présence de deux bancs calcaire lumachelliques (10-15 cm). Le premier banc lumachellique est localement constitué de géode minéralisée de barytine en gerbe (Figure 20D). Le sommet de la coupe est composé de 1 m de calcaire ocre compact à entroques, bioclastes et oolithes ferrugineuses.

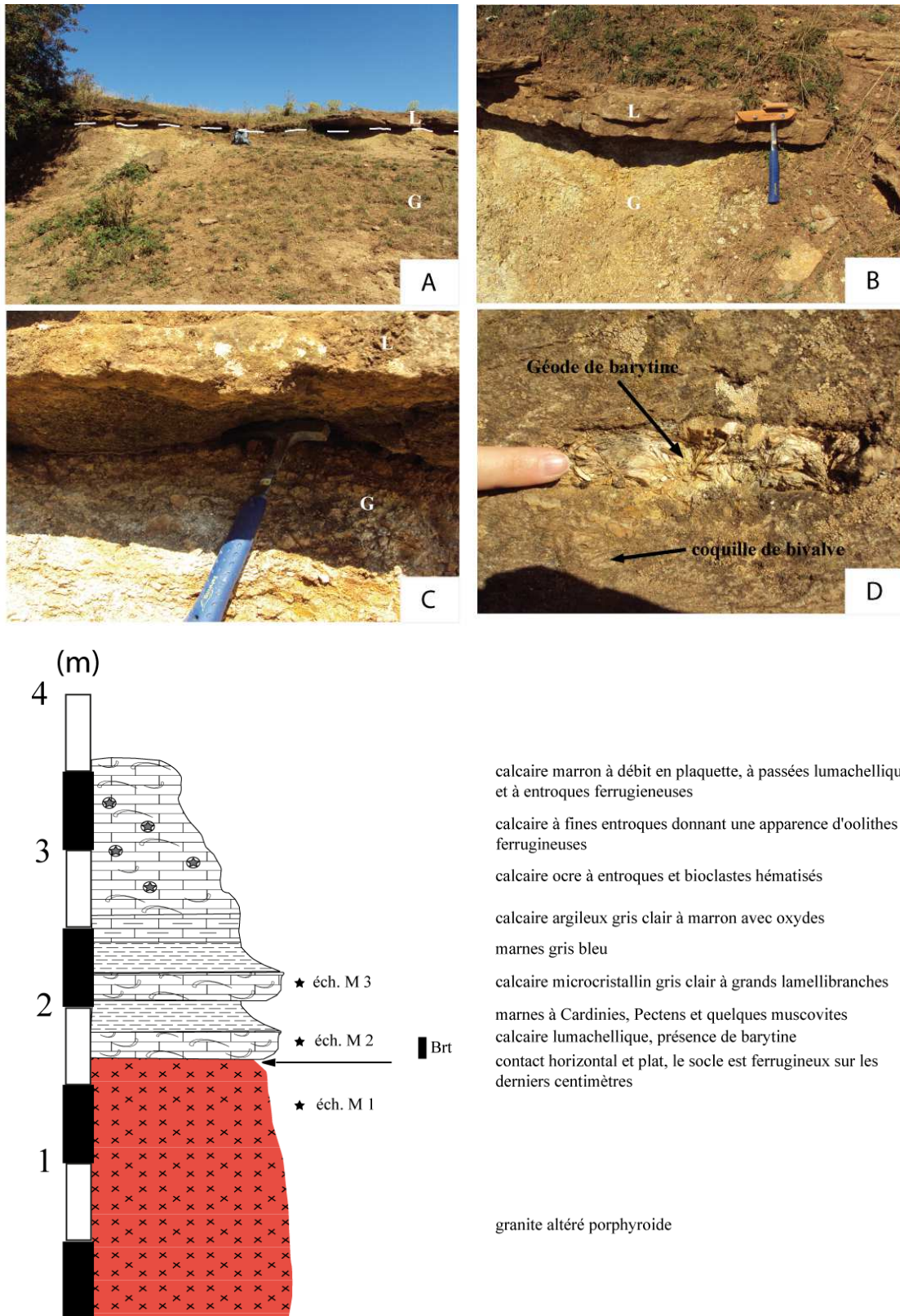


Figure 20 : Coupe de l'affleurement de Montberthault, modifié d'après Bois, 1978 (A) : vue d'ensemble de la coupe de Montberthault avec un contact franc séparant le granite altéré (G) de la lumachelle bettangienne (L) ; (B) et (C) : zoom sur le contact du granite et du premier banc à lumachelle ; (D) : présence d'une géode de barytine au sein de la lumachelle bettangienne.

2.5 Courcelles-Frémoy

A Courcelles-Frémoy, la description de la coupe géologique de la tranchée du TGV (Chap. 1, Figure 18) de la vallée du Serein par Boirat (1980) a permis de mettre en évidence plusieurs formes de minéralisations de fluorine: 1) des filonnets métriques horizontaux de fluorine jaune, 2) des cristaux automorphes pluri-millimétriques de fluorine jaune tapissant les parois de cavités géodiques, 3) de la barytine en gerbes et 4) des minéralisations massives de fluorine et de barytine en remplissage d'une cavité de dissolution (Boirat, 1980). A l'intérieur de cette cavité est observé des cristaux de fluorine automorphes mâclés millimétriques, suivi de cristaux de fluorine jaune en colonne, d'apparence prismatique, coiffés par de la barytine rose et blanche. Un échantillon de cette cavité est présenté ci-dessous en figure 21, provenant de la collection de fluorine de Jacques Tibiéroz.

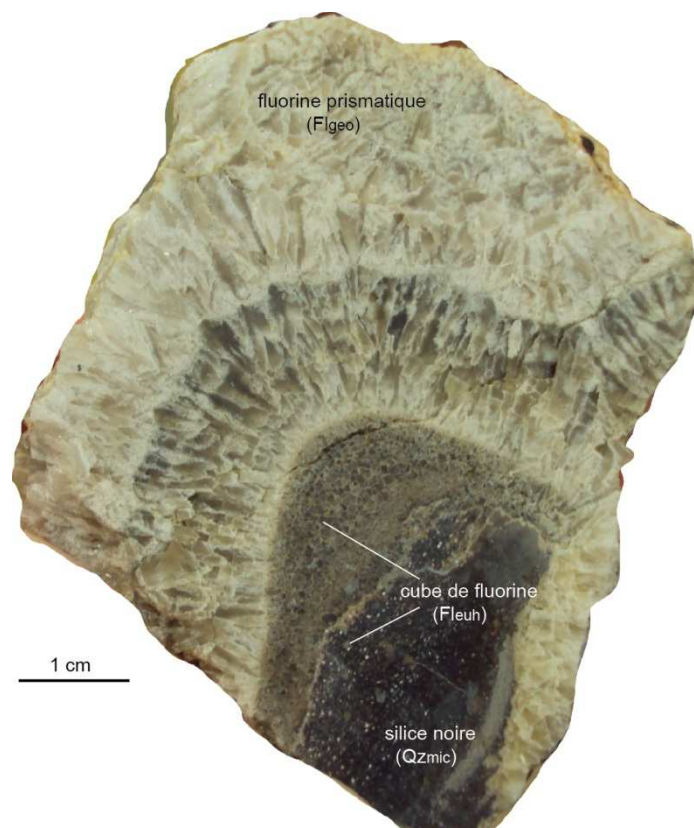


Figure 21 : Echantillon (MN17) de la minéralisation de fluorine dans la cavité de la coupe géologique de l'ancienne tranchée TGV décrite par Boirat, 1980.

2.6 Gisement d'Antully (le Marquisat)

Au cours de la campagne d'exploration menée par la société Garrot-Chaillac à Antully, 3 forages carottés ont été effectués (AN1, AN2 et AN3). Les levés de log détaillés de ces forages sont présentés sur les figures 22, 23 et 24. Les échantillons prélevés sont localisés sur ces logs et symbolisés par des étoiles. Des observations au microscope électronique à balayage ont été effectués sur des esquilles de chaque échantillons, mettant en évidence la présence de minéralisations abondantes de fluorine au sein des forage AN1 et AN2 (Figure 22 et 23), mais très rare au sein de forage AN3 (Figure 20).

Le forage AN1 (Figure 22) est composé principalement de 11 m de conglomérats grossiers avec la présence de graviers et galets. De la base jusqu'au sommet, ce forage est constitué de :

- 25 cm de granules avec la présence de fines alternances de siltite (3 cm) à la base du forage
- 15 cm d'alternance de grès fins et de siltites avec la présence de grains de quartz de la taille des graviers.
- 70 cm de conglomérat à base érosive
- 30 cm de grès moyen à litages plans
- 40 cm de conglomérat à litages obliques avec la présence de quelques galets
- 10 cm de sables grossiers
- 80 cm de conglomérat à galets très anguleux
- 10 cm de siltites vertes
- banc de 20 cm de conglomérat à base érosive avec un granoclassement décroissant vers le sommet
- 5 cm de silt fin
- 25 cm de conglomérat à blocs
- 10 cm de conglomérat à graviers avec la présence d'intraclastes de siltites vertes

Il y a eu environ 30 cm de perte au cours de l'extraction du forage carotté.

Position des échantillons du forage AN1 :

AN1-1 : 10,80 m

AN1-2 : 10,82 m

AN1-3 : 10,4 m

AN1-4 : 9,6 m

AN1-5 : 8,6 m

AN1-6 : 7,5 m

Les minéralisations de fluorine sont très abondantes dans ce forage. L'ensemble du forage est complètement minéralisé majoritairement en fluorine.

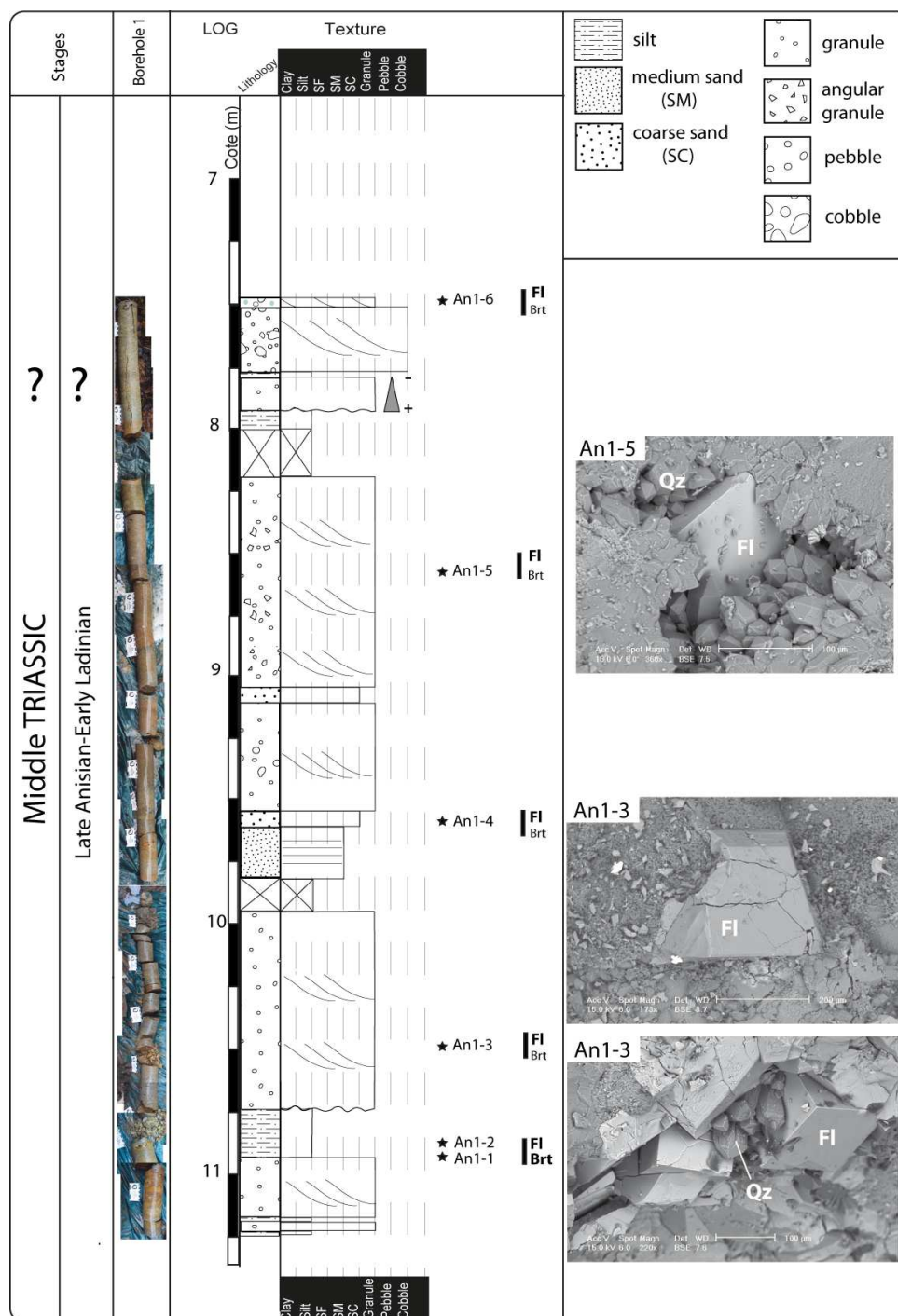


Figure 22 : Log détaillé du forage AN1 à Antully

Le forage AN2 (Figure 23) est composé principalement de 3,5 m de grès fins avec la présence de granules anguleux (2 cm environ). De la base jusqu'au sommet, ce forage est constitué de :

- 10 cm de siltites vertes
- 2,5 m de grès grossiers avec deux parties distinctes : une partie oxydée rougeâtre de 12,9 à 12,2 m et une partie réduite grise entre 12,2 et 10,5 m. La partie sommitale est beaucoup plus sombre (11,3 à 10,5 m) avec la présence locale de granules (2 cm)
- 45 cm de conglomérat plus grossier
- 55 cm de grès grossiers avec la présence locale de granules anguleux (2 cm)

Localisation des échantillons du forage AN2 :

AN2-1: 10,3 m

AN2-2: 10,2 m

AN2-3: 11 m

AN2-4: 11,2 m

AN2-5: 12,6 m

AN2-6: 12,8 m

AN2-7: 11,5 m

Les minéralisations de fluorine sont abondantes avec la présence de cristaux automorphes de fluorine parfois supérieur à 500 μm . Une géode à remplissage de fluorine et de barytine a été observé dans l'échantillon AN2-3. Il existe également la présence de micro-cristaux (5-10 μm) de sphalérite en inclusions dans la fluorine. L'ensemble des 3,5 m de forage est complètement minéralisé.

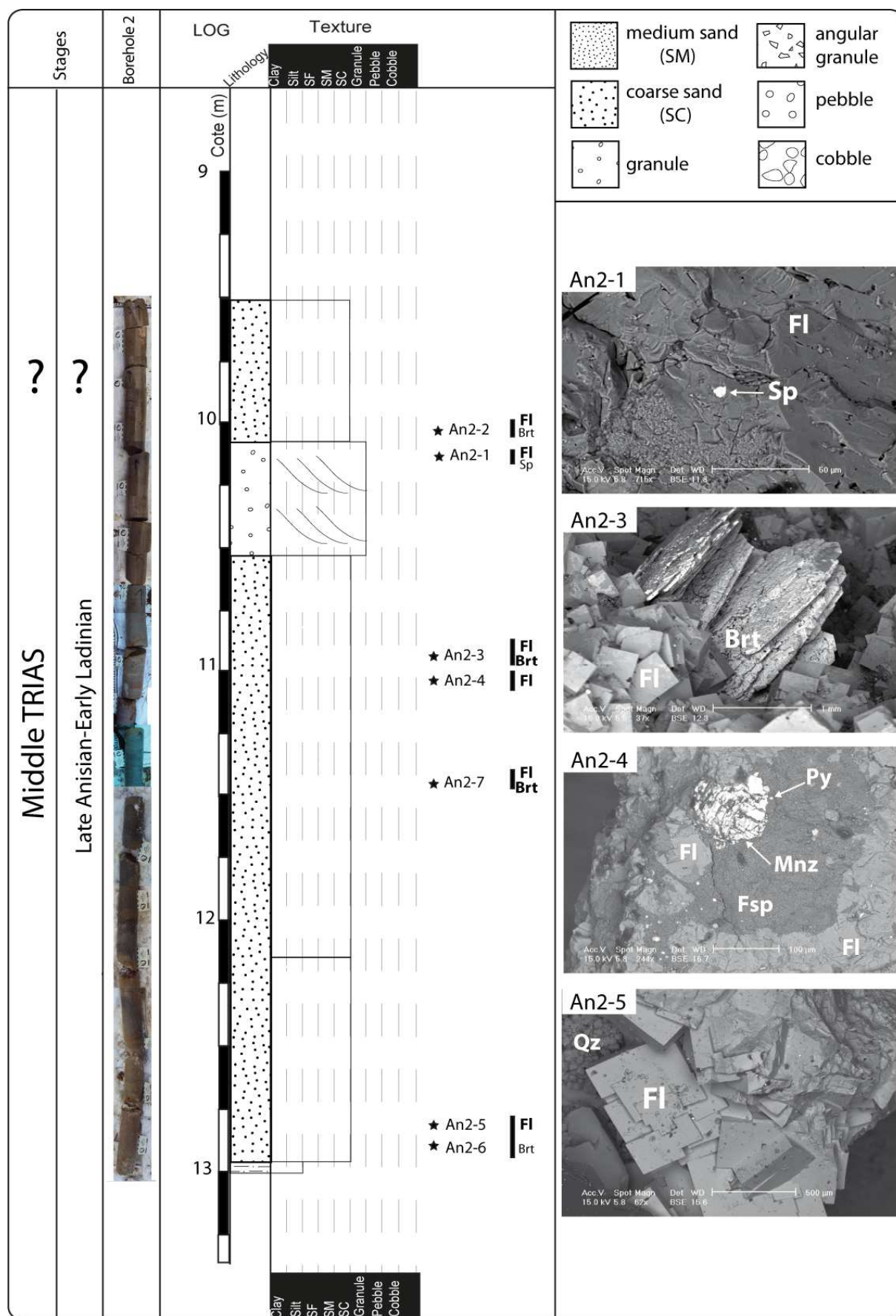


Figure 23 : Log détaillé du forage AN2 à Antully

Le forage AN3 (Figure 24) est le forage le plus hétérogène en terme de composition avec de nombreuses alternances argileuses, gréseuses et conglomératiques (5,5 m). De la base jusqu'au sommet, ce forage est constitué de :

- 1,20 m de grès moyennement grossier très compact et silicifié
- 10 cm de conglomérat à graviers avec beaucoup de galets
- 10 cm d'argilites vertes
- 60 cm de conglomérat grossier à graviers et galets avec la présence d'une base érosive et de litages obliques
- 25 cm d'argilites vertes à sable moyen
- 10 cm de grès grossiers
- 35 cm de grès moyen avec quelques lamines d'argilites vertes. La base est très nettement érosive
- 40 cm d'argilites vertes
- 20 cm de grès grossiers
- 40 cm d'argilites vertes avec la présence de quelques granules
- 80 cm d'alternances de bancs d'argiles de 10 cm avec des bancs de conglomérat (20 à 30 cm) à base érosive avec la présence de laminations obliques
- La partie sommitale est constituée de 1 m d'alternance de grès grossiers à lamines planes avec des bancs de 3 à 5 cm d'argiles

Position des échantillons du forage AN3:

AN3-1: 5,6 m

AN3-2: 8,4 m

AN3-3: 7,9 m

AN3-4: 9,3 m

AN3-5: 10,1 m

Les minéralisations de fluorine sont peu abondantes dans ce forage avec la présence sporadique de cristaux automorphes ($< 100 \mu\text{m}$) de fluorine, de rares cristaux de barytine, quelques cristaux de galène et des oxydes de titane. Ce forage est localisé en dehors de la zone reconnue du gisement, ce qui explique la quasi-absence de minéralisation.

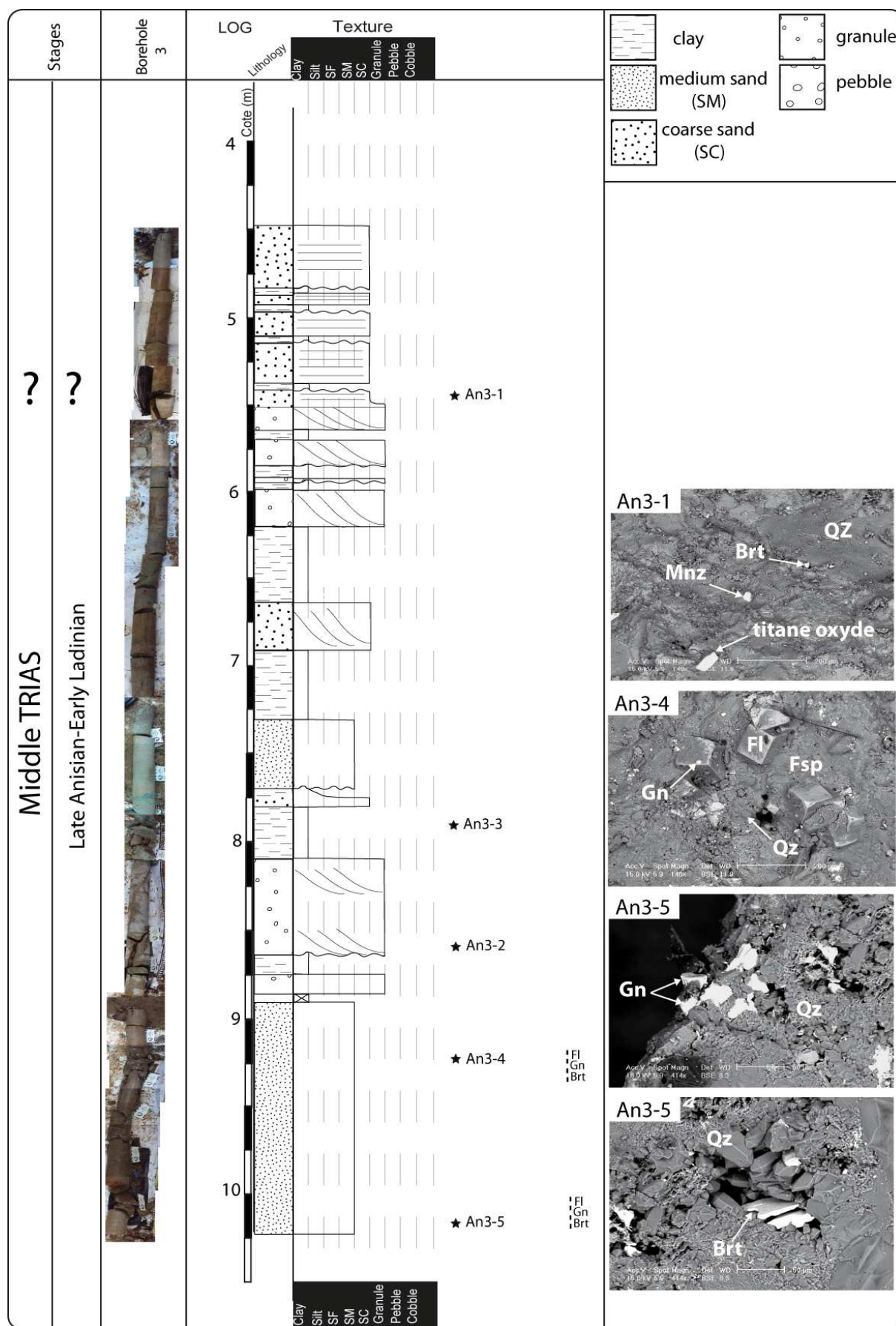


Figure 24 : Log détaillé du forage AN3 à Antully

2.7 Le conglomérat de Moussy

Les premières descriptions pétrographiques de ce conglomérat, effectuées par Bois (1978), mettent en évidence la présence de galets silicifiés et de galets de dolomie interprétée comme le remaniement du Trias de l'Assise de Chitry silicifiée (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Ce point a été utilisé par Soulé de Lafont et Lhégu (1980) comme un argument en faveur de l'origine précoce de la silicification et de la minéralisation de fluorine des gisements stratiformes de Bourgogne. La description de pyrite en bordure de ces galets est également mentionnée (Bois, 1978). Ces premières observations ont été confirmées par l'observation de 3 échantillons provenant de forages BRGM (forage les Angles S3 à 60,50 m à Guipy, et forage Denain Auzin n° 526 à Island) dans cette étude. La présence de dolomie (Fig. 25 A, B), de silice (Fig. 25 A, C, D, F) et de pyrite (Fig. 25 E) dans des galets émoussés a bien été observée au microscope optique et au MEB. La seconde observation qui peut être effectuée est la présence de plusieurs phases de silicifications : une phase antérieure (Fig. 25 C et D) et une phase postérieure (Fig. 25 F) à la formation du conglomérat. Certaines minéralisations de pyrite sont postérieures à la formation du conglomérat, se localisant dans les fractures de certains bioclastes et dans les phases d'altérations (Fig. 25 E). Il existe également des minéralisations de pyrite dans la matrice calcitique du conglomérat, en inclusions dans les bioclastes ou dans certains galets silicifiés, avec la possibilité d'une phase de pyrite précoce.

Des galets de l'Assise de Chitry silicifiée ont été identifiés mais ne contiennent pas de fluorine. La formation de ce conglomérat est le résultat d'une érosion de socle et de l'Assise de Chitry triasique, pas entièrement silicifiée. La formation de galets émoussés est due au transport des éléments arrachés à l'Assise de Chitry au cours de la formation du conglomérat. La présence de bioclastes marins (échinoderme, bivalve) est la conséquence du début de la transgression marine hettangienne au moment du dépôt du Conglomérat de Moussy, daté de la base de l'Hettangien. Cependant aucune observation minéralogique ne permet d'établir une relation entre cette phase de silice, la phase de silice

microcristalline majeure identifiée dans la paragenèse générale des gisements stratiformes et la minéralisation en fluorine.

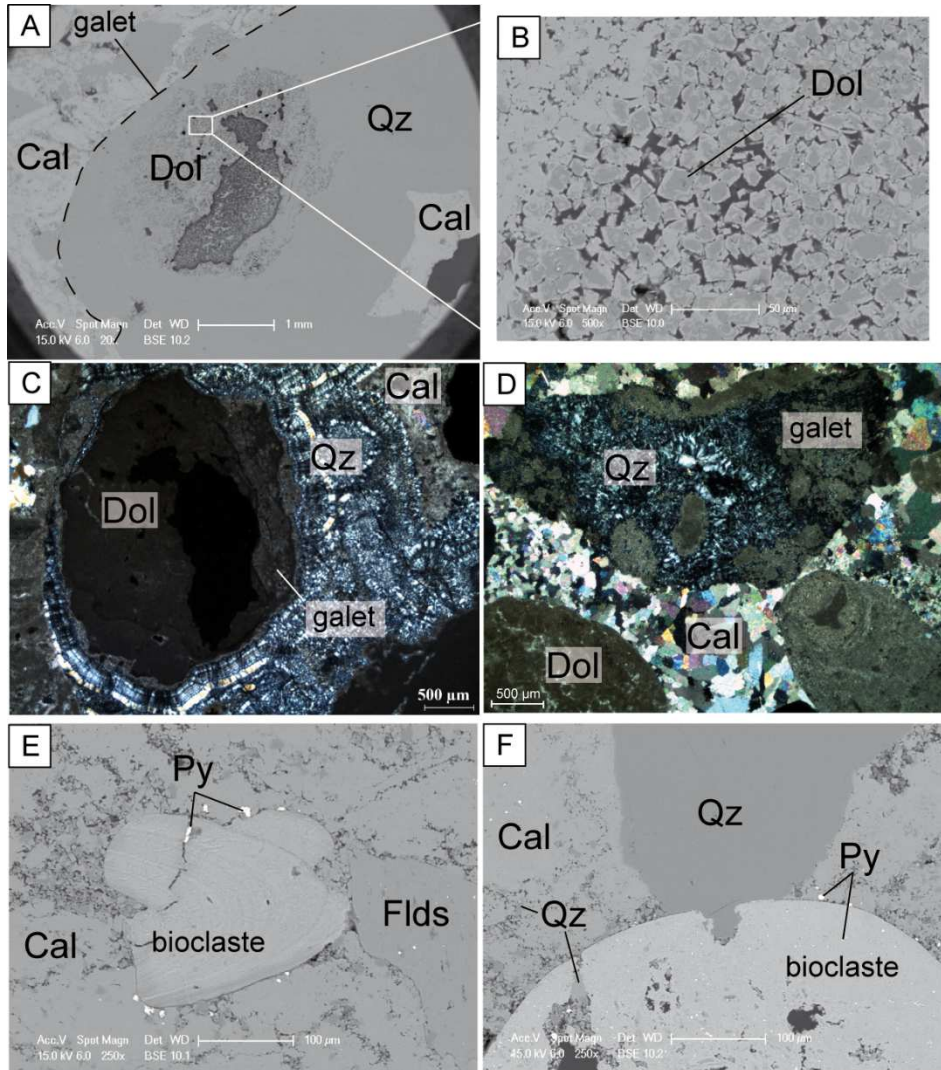


Figure 25 : Observations microscopiques du conglomérat de Moussy. (A), (C) et (D) observation MEB et au microscope optique (LPNA) de galets silicifiés de dolomie; (B) cristaux rhomboédrique de dolomie (<10 µm); (E) bioclaste fracturé avec remplissage de pyrite au sein du ciment calcitique du conglomérat; (F) identification d'une phase tardive de silicification après dissolution et fracturation des éléments bioclastiques dans le conglomérat.

2.8 Paragenèse de St-André-en-Terre-Plaine

Le gîte de Saint-André-en-Terre-Plaine, situé à une dizaine de kilomètres à l'est d'Avallon, est reconnu depuis le 15^{ème} siècle pour le plomb et l'argent. Il a été étudié au cours des premières reconnaissance par sondages dans la région de l'Avallonnais au nord du Morvan en 1955 (Couchot et al., 1966). La zone a été couverte par 55 sondages (TP1 à TP55) et divers indices minéralisés ont été reconnus. Le sondage TP6 implanté au Nord de St-André-en-Terre-Plaine a montré à la base de la série sédimentaire, sous la lumachelle hettangienne, dans la formation dolomitique silicifiée, des minéralisations abondantes de sphalérite et de barytine tandis que les minéralisations de fluorine sont rares. De manière générale, les séries sédimentaires hettangiennes sont directement transgressives sur le socle et les minéralisations riches en sulfures et sulfates sont reconnues dans les niveaux sédimentaires sous-jacents du Trias. Localement le Sinémurien est également minéralisé (Couchot et al., 1966).

Dans cette étude, quatre échantillons provenant du sondage TP46 et de l'ancienne exploitation de St-André-en-Terre-Plaine (collection BRGM) ont été observés. La paragenèse réalisée à partir de ces observations est présentée en Figure 26. Les minéralisations sont observées en remplissage de filon, avec les parois minéralisées de : 1) la première génération de cristaux automorphes de galène (< 100 μm) (Figure 27 A, B, C) et de sphalérite (< 50 μm) (Figure 27 C), 2) de pyrite (Figure 27 C), et de 3) la première génération de barytine en fines baguettes et gerbes (Figure 27 A, B, C). L'ensemble de ces minéralisations sont affectées par de la fracturation (Figure 27 B). Le remplissage tardif du filon est composé de la deuxième génération de galène de taille millimétrique (Figure 27 B), de cristaux millimétriques de barytine (Figure 27 A), d'un remplissage de dolomie baroque (Figure 27 B) puis de quartz. La lumachelle hettangienne à oolithes ferrugineuses de St-André-en-Terre-Plaine est illustrée en Figure 27D. Les différentes minéralisations précédentes n'ont pas été observées dans cette formation.

	Temps ↘	
Galène	Gn1	Gn2
Sphalérite	Sp	
Pyrite	Py	
Barytine	Brt1	Brt2
Dolomite		Dol
Quartz		Qz

Figure 26 : Paragénèse du gîte de St-André-en-Terre-Plaine.

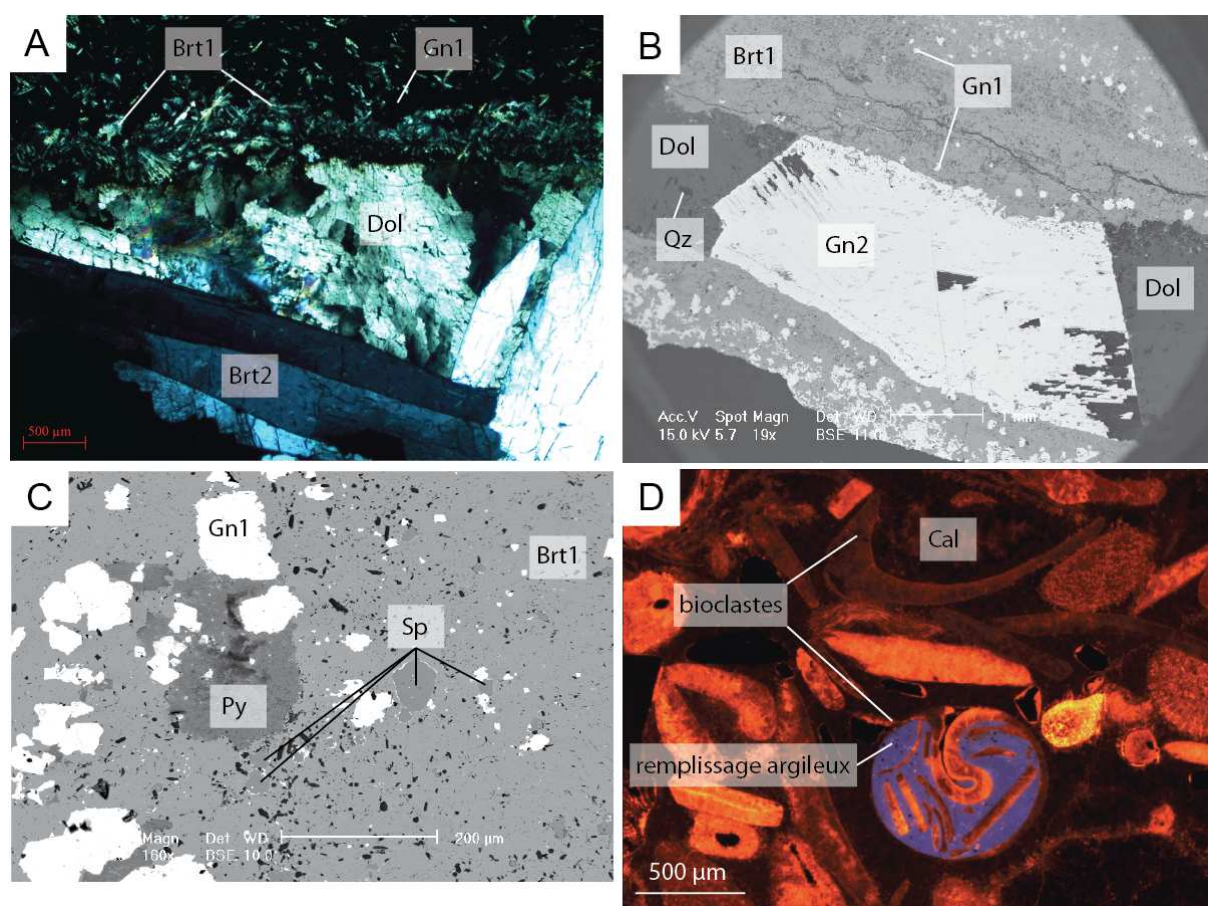


Figure 27 : Observations microscopiques des échantillons de St-André-en-Terre-Plaine. (A), (B) et (C) observations en LPNA et au MEB du remplissage du filon avec des minéralisations de barytine, de galène, de sphalérite, de pyrite, de dolomie baroque et de quartz ; (D) observation en cathodoluminescence de la lumachelle hettangienne à oolites ferrugineuses.

2.9 Forages profonds de Vert-le-Grand et la Croix Blanche du bassin de Paris (Evry)

Les formations des Grès de Chaunoy et des Dolomies sommitales du coeur du bassin de Paris ont fait l'objet d'une étude pétrographique au cours de ce travail dans le cadre du stage de Master 1 de Vincent Deliancourt. L'objectif de cette étude était de savoir si des minéralisations de fluorine en profondeur au coeur du bassin de Paris (> 2000 m) pouvaient être observées. Les échantillons étudiés ont été sélectionnés parmi 5 forages (LCX1, LCX4, VLG1, VLG2, VLG5, Figure 28) avec l'accord de Virginie Picornell de la société Vermilion Energy.

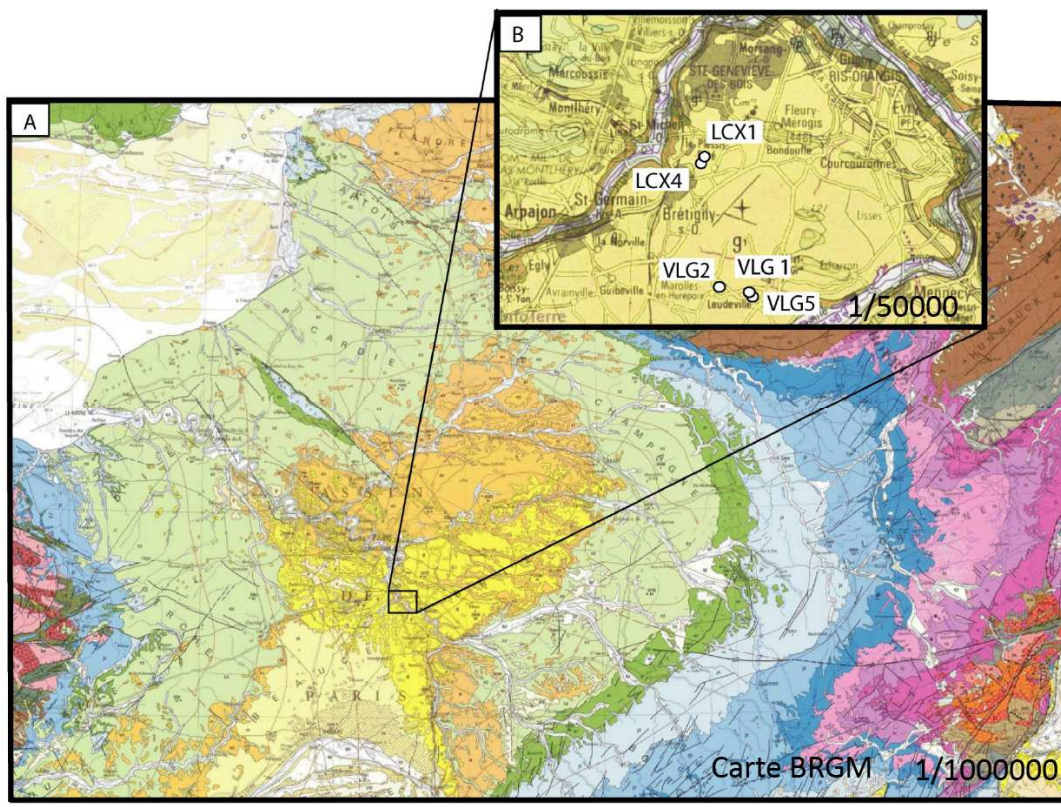


Figure 28 : (A) carte géologique du bassin de Paris au 1/1000000 ; (B) localisation des forages pétroliers étudiés.

L'échantillonnage a consisté à se rapprocher au plus près du contact socle/couverture, afin d'étudier la diagenèse des premières formations sédimentaires recouvrant le socle à plus de 2000 m de profondeur actuellement. Différentes lithologies ont été rencontrées avec des dolomies micritique et sableuse, des conglomérats dolomitique, ainsi que des grès fins à grossiers (Figure 29).

Des minéralisations de sulfures (galène, pyrite et marcassite) et de sulfates (barytine) ont été observées principalement au sein des faciès dolomitiques (Figures 29 et 30). Une première phase de dolomitisation précoce est suivie par la mise en place de minéralisations de pyrite (Figure 30A), de barytine (Figure 30A, B) puis de galène (Figure 30B). Des silicifications ont également été observées dans le forage VLG5 sous la forme de quartz microcristallin et en peigne ($< 200 \mu\text{m}$) en remplissage de filon. Ces silicifications se mettent en place avant les minéralisations de sulfates et de sulfures dans les fractures. Aucune minéralisation de fluorine n'a été observée au sein de Grès de Chaunoy et des Dolomies sommitales du cœur du bassin de Paris. Cependant cette étude n'exclue en rien la présence de fluorine en profondeur au cœur du bassin de Paris étant donné le biais d'échantillonnage à prendre en compte. Cette étude révèle cependant la présence évidente de sulfures et de sulfates à grande profondeur actuelle, au sein des faciès dolomitiques, rapprochant ces observations de celles effectuées aux affleurements des gisements stratiformes de fluorine de la bordure du bassin de Paris, en relation avec la discordance socle/couverture visible à Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémoy, Marigny-sur-Yonne et Antully.





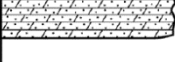


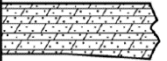
profondeur(m) et forage	lithologie	Faciès	Minéralisations				
			Py	Qz	Brt	Gn	Dol
1900m - VLG2		Dolomie micritique	X		X	X	X
1922.83m - VLG1		Dolomie sableuse	X				X
1939.26m - VLG1		Conglomérat dolomitique			X		X
1988.33m - LCX1		Grès grossier	X				X
1990.95m - LCX1		Dolomie sableuse	X		X		X
2055.55m - LCX4		Grès fin lité					X
2296.90m - VLG5		Dolomie micritique	X	X	X	X	X
2309.20m - VLG5		Dolomie sableuse	X		X		X

Figure 29 : Synthèse de la répartition des principales minéralisations observées en relation avec la lithologie et la profondeur des faciès échantillonnés

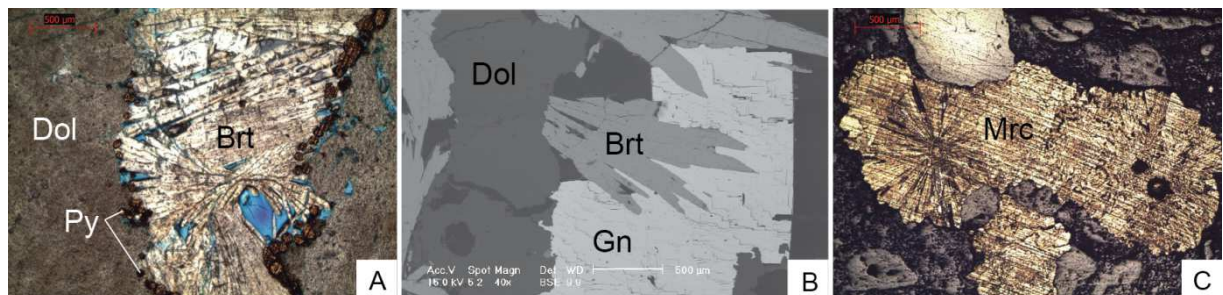


Figure 30 : (A) remplissage de barytine en gerbe et de pyrite au sein de la dolomie micritique (VLG2) ; (B) relation paragenétique entre la barytine en gerbe et la galène automorphe au sein des faciès dolomitique observée au MEB (VLG5) ; (C) minéralisation de marcassite au sein des grès grossiers du forage LCX1 identifiée en lumière réfléchie.

Chapitre 4

Genèse des minéralisations de fluorine

Chapitre 4 : Genèse des minéralisations de fluorine

Ce chapitre se concentre sur l'origine des fluides minéralisateurs et la source des éléments, notamment du fluor (socle et/ou bassin). La combinaison des analyses en éléments majeurs et traces avec les isotopes traceurs radiogéniques et les isotopes stables est la stratégie abordée afin de caractériser au mieux la ou les sources à l'origine des minéralisations de fluorine, de barytine, de galène, de pyrite, de sphalérite et de quartz au cours du temps. Ces résultats seront confrontés à l'âge de mise en place des minéralisations (Chapitre 2) associé à l'identification de circulations fluides hydrothermales et la présence de saumures riches en CaCl_2 (Chapitre 3) et seront discutés en termes d'implications métallogéniques. L'ensemble de ces résultats est présenté sous la forme d'un article scientifique. Les premiers résultats isotopiques du calcium sur certains cristaux de fluorine seront également présentés et mis en regard des autres traceurs isotopiques mieux contraints tel le strontium, dans le cadre de la compréhension du comportement des isotopes du calcium dans la fluorine.

ARTICLE 3 – Origin of unconformity-related stratabound fluorite deposits in Burgundy (France): constraints from major, trace elements and isotope geochemistry.

Abstract Stratabound fluorite mineralizations with economic tonnage (5.5 Mt of fluorite) are located around the Morvan Massif, in Burgundy. A combined study of trace elements associated with Sr-Nd-Pb radiogenic and O-S stable isotope was conducted to better constrain the source (s) of mineralizing fluids. The fluorite rare earth element (REE) patterns display homogeneous bell-shaped patterns for all fluorite stages in all deposits with a Mid-REE-enrichment over Light-REE and Heavy-REE. The distribution of trace elements and radiogenic isotopic data show the implication of the granitic basement as a source for most trace elements such as Sr, Nd, Pb, REE, U, Th, F, Ba in the stratabound fluorite deposits. The radioactive and REE-rich accessory minerals as monazite and allanite, are most probably the minerals source for the REE, U and Th contents. Biotite is especially mentioned to cause the higher fluorine contents in fluids. The Sr-Nd isotopic compositions in fluorite are related to the leaching of mineral source such as biotite, feldspath and plagioclase. The implication of granitic basement is corroborated by the Pb isotopic compositions of galena associated to fluorite ($^{206}\text{Pb}/^{240}\text{Pb}= 18.71$ to 19.09), which suggest an homogeneous Hercynian Pb reservoir, in accordance with the Pb isotopes in galena from other Mesozoic stratabound deposits in Massif Central. The sedimentary cover, especially the Triassic units, is mentioned for the isotopic signatures in Ca and S. Oxygen isotope compositions of quartz and barite crystals suggest that they formed from meteoric waters. The metallogenic implications for the origin of the stratabound fluorite deposits are that the ascending hydrothermal F-rich fluids (80-100°C) rise to the basement/cover unconformity. The cooling of fluids causes the carbonate dissolution, and the enrichment of Ca in fluids. F and Ca do not originate from the same source (basement and basin respectively). Topographically-driven flow can be an efficient mechanism for solute transport in hydrogeological systems related to the uplifts of Paris Basin borders during the Early Cretaceous period.

Keywords: stratabound, fluorite, trace elements, REE patterns, radiogenic and stable isotopes, Burgundy

1. Introduction

Fluorite mineralizations are located in widespread geological settings and different depositional environments, linked to magmatic, sedimentary or structure-related context (Dill, 2010). In sediment-hosted deposits, the sources mentioned for metals and sulfur origin are crustal associated to a mixing of reduced sulfur-bearing fluids with a metal-bearing fluid by sulfate reduction in the ore zone (Leach et al., 2010). The origin of lead and zinc contents is relatively well-constrained with the feldspar and biotite sources from arkose sedimentary unit (Pb-Pb method), whereas the origin of the fluor content is still a question of debate and poorly constrained in sediment-hosted deposits. The mentioned sources of fluor are either the shale/marls-rich units in basin or strictly crustal origin as volcanic/granitic rocks (Kendrick et al., 2002; Dill et al., 2011; Halliday et al., 1990; Sanchez et al., 2010). For the genesis of these deposits, the ore fluids are typically basinal brines about 75-200°C with 10-30 wt. percent salts (Leach et al., 2010). The basinal brines migrate from a source basin to the site of ore deposition over distances of hundreds of kilometers (Garven and Raffensperger, 1997). During the fluid migrations, the water-rock interaction processes such as mineral dissolution-precipitation, complexation or surface sorption play a key role for the available metal contents and the regional geochemical variations for the mineralizing fluids (Möller, 1991; Bau and Dulski, 1995). The major cause of fluorite mineralization is the availability of Ca cations released during the host rock dissolution mixed with the F-rich source which penetrate the limestones for the MVT deposits (Kendrick et al., 2002). During late burial in carbonate reservoirs, the major porosity development is preceded by the mixing of formation brines with an external fluid at higher temperatures according to Esteban and Taberner (2003). The deep circulation of brines derived from the seawater and/or meteoric water within the basement has been often considered as a mixing of two or more fluids leading to Pb-Zn-F-Ba-U deposits (Boiron et al., 2010). For the metal transport, the role of thermally-driven free convection is mentioned for the formation of unconformity-type uranium ore deposits (Raffensperger and Graven, 1995) compared to the potential role of topography-

driven flow for large-scale migration of brines within the fractured basement and sedimentary basin. The modeling experiments suggested thermally-driven free convection as a dominant mechanism with convection cells situated at depths of 3 to 6 km in the sandstone aquifers. Gravity-driven flow implying groundwaters moving in response to a regional hydraulic gradient is suggested for the formation of stratabound lead-zinc deposits (Garven et al., 1993).

The origin of mineralizing fluids and fluor are poorly constrained for the stratabound fluorite type added to their unusual unconformity relationship in Burgundy region. In Burgundy, the mineralizing fluids responsible for the genesis of the geodic fluorite mineralizations are typically CaCl_2 -NaCl-rich brines of moderate to high salinity with temperatures range from 80 to 100°C, up to 260 °C for the stratabound fluorite deposits (Gigoux et al., 2015). The sources of fluor mentioned for sporadic fluorite mineralizations in the Jurassic carbonates of the eastern Paris Basin are 1) the clay formations intercalated with or overlying Middle and Upper Jurassic aquifers, and/or 2) the dissolution of fluorapatite due to the meteoric water recharge during the Cretaceous (Carpentier et al., 2014). The aim of this research is to determine the origin of mineralizing fluids for the stratabound fluorite mineralizations spatially related to a basement/sediment unconformity in Burgundy. A combined study with major and trace elements associated with Sr-Nd-Pb radiogenic and O-S stable isotope data will be investigated to better discriminate and constrain the source (s) of mineralizing fluids. The geochemical signature of different carbonate and sandstone-hosted fluorite deposits will be compared and discussed at micro-scale (fluorite crystal) to macro-scale (fluorite deposit to regional context). The halogen (F and Cl) contents in granitic rocks and their distribution in biotite, chlorite and muscovite will be determined to clarify the origin of fluor. The data will be used to discuss the implications of the origin and nature of fluids in terms of metallogenic model related to the previous study about the age of fluorite mineralization in the Paris Basin (Gigoux et al., 2015).

2. Geological setting and mineral paragenetic sequence

The areas around the Morvan Massif are composed of Mesozoic sedimentary series corresponding to the Paris Basin. The sedimentary formations are located above a Paleozoic basement made of plutonic, metamorphic, sedimentary and volcano-sedimentary rocks which form the Morvan Massif. Paleozoic volcano-sedimentary series, granite intrusions and gneiss of the Morvan region are distributed in three main units oriented NE-SW and composed of 3 granitic massifs (Avallon, Settons and Luzy Massifs). Two main granitic batholiths composed the Morvan Massif (Luzy and Settons batholith). In the southern Morvan Massif, the Luzy batholith is constituted of a granodiorite massif, biotite granite and two mica granite massifs (Rolin and Stussi, 1991; Fig. 1). The Haut-Folin granite also belongs to the Luzy batholith (Fig. 1). The Settons batholith is composed of biotite granites and the two-mica granite of Pierre-qui-Vire (Carrat, 1969). These two batholiths are separated by a synclinal stack made of (1) tournaisian volcano-sedimentary deposits, (2) viséan lava flow deposits and (3) microgranite veins (Fig. 1). The third granitic unit outcropped at the northern Morvan Massif is constituted by the two-mica granite of Avallon (Fig. 1). This unit is separated from the Settons batholith by a paleozoic gneiss forming the Chastellux-sur-Cure metamorphic Complex (Caillere et al., 1968; Fig. 1). In the entire Morvan Massif, the granites, gneisses or rhyolites display deep alteration profiles, characterized by pseudomorphic replacement of plagioclases into albite, pseudomorphic replacement of biotite into chlorite and minor precipitation of neogenic minerals like albite, chlorite, apatite, haematite, calcite and titanite (Ricordel et al., 2007; Parcerisa et al., 2010).

Around the Morvan Massif there are six main stratabound fluorite deposits, some of which are of economic grade (Fig. 1): Pierre-Perthuis (1.4 million tons fluorite), Courcelles-Fré moy (1 million tons fluorite), Marigny-sur-Yonne (0.5 million tons fluorite), Antully (1.6 million tons fluorite), Egrevil (0.4 million tons fluorite), and Pontaubert (0.6 million tons fluorite; Soulé de Lafont and Lhégu, 1980). In the central part of the Morvan crystalline Massif, three fluorite vein deposits (Voltennes, Maine, Argentolle, Fig. 1) produced about 0.8 million tons of fluorite mainly between 1960 and 1980. The

reserves are estimated to be 0.05 million tons at Maine and 0.25 million tons at Argentolle. The Voltennes vein-type deposit is hosted in Visean rhyodacitic tuffs that are part of the crystalline Morvan basement and is composed of seven fluorite veins, oriented N160°–170°E like the Voltennes-Guenand major fault near the deposit. At Voltennes, Joseph (1974) described two fluorite stages with a first purple/green fluorite stage and a second yellow-white fluorite stage.

The general paragenesis of four stratabound deposits in Burgundy is composed of two major mineral successions of “fluorite-barite-quartz” (Fig. 2) and is detailed in Gigoux et al. (2015). The host rocks are composed of primary carbonate phases with dolomites, limestones with calcite clasts, bioclasts and blocky calcite cement for the carbonate-hosted deposits (Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne and Courcelles-Fré moy), or calcite cement for the sandstone-hosted deposit (Antully). The processes leading to fluorite mineralization consist of a gradual replacement of the carbonate-rich phases associated with dissolution/karstification events before the “fluorite-barite-quartz” succession filling geodes and vugs. The general paragenesis displays two major fluorite stages (1) an euhedral fluorite (Fl_{euh}) which corresponds to the first mineral succession, and (2) a geodic fluorite (Fl_{geo}) which corresponds to the second mineral successions. Two major barite stages are also observed with (1) a fan-shaped barite (Brt_f) for the first succession which crystallize after the euhedral fluorite and (2) a large pink barite (Brt_p) for the second succession which follows the geodic fluorite. The intense silicification in carbonate-hosted deposit is composed of three quartz stages: (1) a microcrystalline quartz (Qz_{mic}) and (2) a fine fringe of micro-quartz (Qz_f) for the first mineral succession, and (3) a granular quartz (Qz_{gra}) for the second. In the siliciclastic-hosted deposit at Antully, the silicification is composed of four quartz stages: (1) a micro-quartz (Qz_{mqz}), (2) an overgrowth of quartz (Qz_{ov}) and (3) a spherulitic quartz (Qz_{sph}) and (4) a microcrystalline quartz (Qz_{mic}).

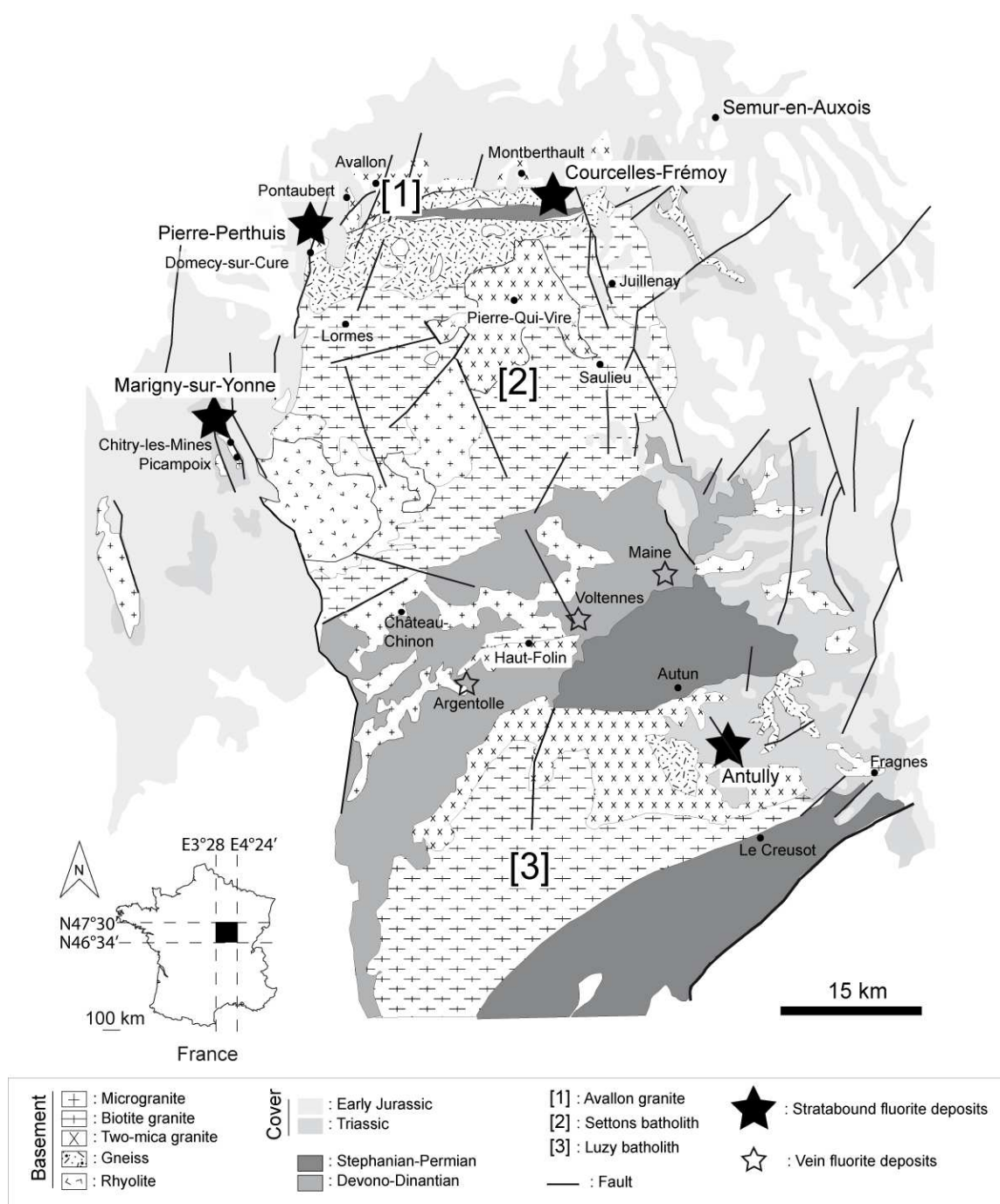


Figure 1: Geological map of the Morvan Massif and location of stratabound fluorite deposits (modified after Soulé de Lafont and Lhégu, 1980).

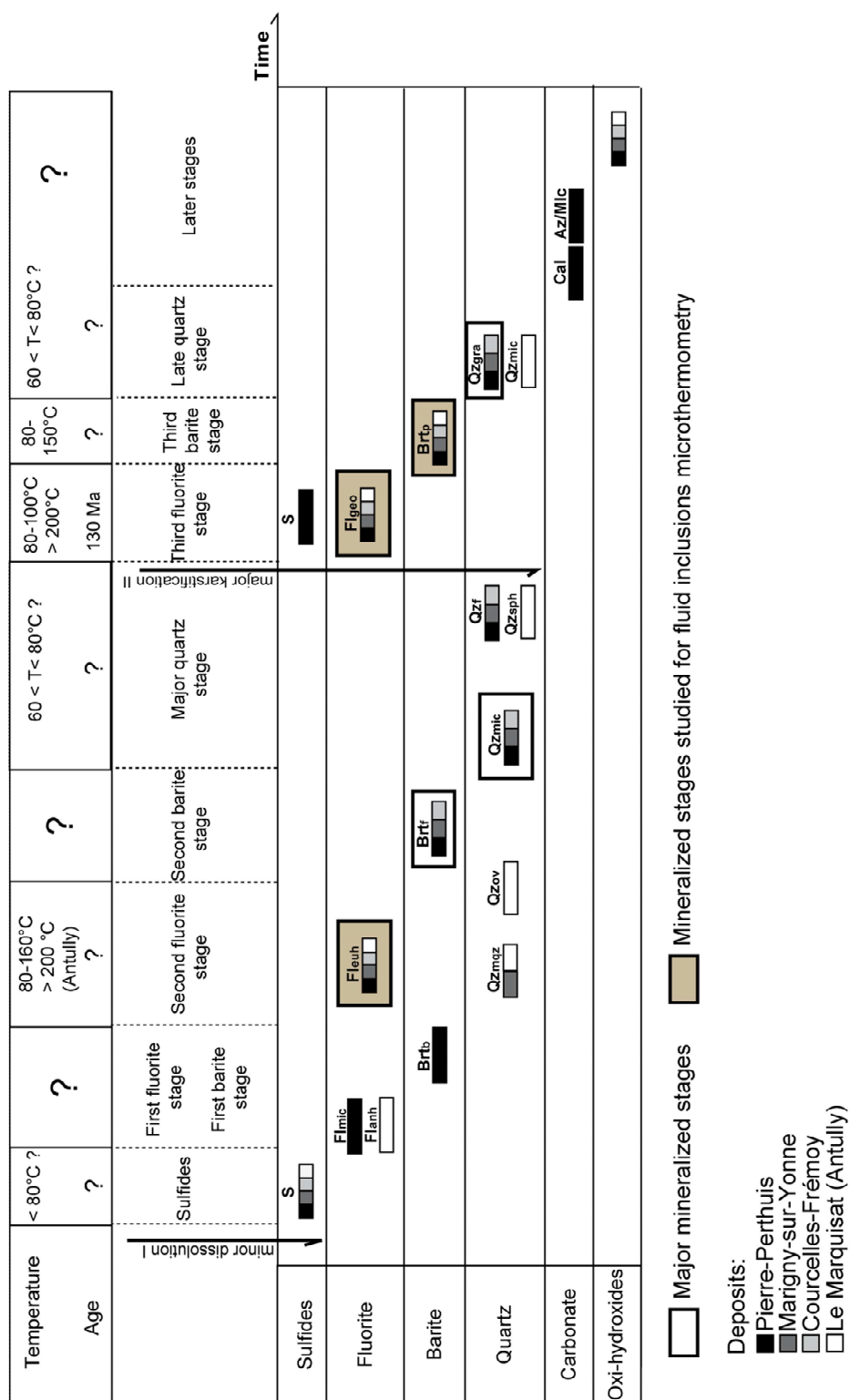


Figure 2: The general paragenesis of the stratabound fluorite deposits in Burgundy after Gigoux et al., (2015).

3. Samples and analytical methods

3.1 Fluorite and associated minerals in the mineralizations

Fluorite samples were collected from four stratabound fluorite deposits (Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Frémy and Antully) and one vein fluorite deposit in Hercynian basement (Voltennes). Among these samples, four were selected from the mineral collection of BRGM (LH164 from Marigny, the green, purple and white fluorite crystals from Voltennes) and two from Courcelles-Frémy (MN25 and MN17) were sampled along the high-speed railway at Courcelles-Frémy. The other samples from Pierre-Perthuis (RP and PP), Marigny-sur-Yonne (Toyot) and Antully (LM6) were sampled in outcrops or ancient quarries. The purest fluorite grains (e.g without mineral inclusions) were selected under a binocular microscope, then cleaned in an ultrasonic bath and finally crushed into powder (60 to 100 mg). Fluorite samples were analyzed for their trace element contents and for their Sr-Nd isotopic composition. The fluorite samples were dissolved using ultrapure 12N HCl (8 to 10 ml) in Savillex Teflon beakers (130 °C for 2–3 weeks) at Géosciences Paris Sud (GEOPS, Orsay). After complete dissolution and evaporation, the dry residue was recollected in 4 ml of HNO₃ (5N). One aliquot of this solution was used for trace element analyses and a second aliquot for the determination of Sr-Nd isotopes.

3.1.1 Trace elements

Trace elements in 29 dissolved crystals were analyzed by solution ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) using a Thermo X7 at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LCSE, Gif-sur-Yvette) after dilution of an aliquot of 1–2 ml to a solution of 0.5N HNO₃ (dilution factor \approx 5000). Since no fluorite geostandard exists, several carbonate geostandards were analyzed along with the unknown fluorites (GRS-6, JLS-1, JCP-1, JCT-1). The following isotopes

were analyzed; ^7Li , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{48}Ca , ^{55}Mn , ^{85}Rb , ^{86}Sr , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{168}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{174}Yb , ^{175}Lu , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U . The precision of REE determinations vary from about 3 to 7% (2σ).

Trace elements in 3 samples (PP4c, PP5c, PP12) mounted in resin were analyzed by LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) at the University Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, France), using an excimer laser ablation system delivering a wavelength of 193nm (Resonetics M50E) connected to an Agilent 7500 ICP-MS. Analytical conditions were a frequency of 10 Hz, an energy of 3,5 mJ and a spot size of 73 microns. Before analysis, the surface of the sample was cleaned using a single laser shot. The analysis includes a blank measurement of ≈ 30 sec. followed by the measurement of trace elements for ≈ 60 sec. ^{43}Ca was used as the internal standard for trace element determination and the external calibration of the instrument was carried out using the NIST612 glass. The geostandard BCR-2G was used as an unknown sample throughout the session to control the quality of data. The following trace elements were measured: ^{25}Mg , ^{43}Ca , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{208}Pb , ^{232}Th and ^{238}U . The precision on the trace elements and reproducibility of geostandards are given in supplementary data 1. Trace element concentrations were calculated using the GLITTER software (van Achterberg et al., 2001). Trace element data obtained by solution and laser ablation ICP-MS were normalized to the North American Shale Composite (NASC) after Gromet et al., (1984).

3.1.2 Radiogenic isotopes

Isotopic analyses on 21 fluorite samples (Sr, Nd) and 5 galena samples (Pb) were performed at BRGM (Orléans, France). Sr and Nd isotopes were measured in fluorite samples using the second aliquot (see above). Sr and REE were first collected in HCl medium using an ion exchange column filled with cationic resin (AG50WX8, 200–400 mesh). Then, Nd and Sm were purified by reverse

chromatography in a column filled with PTFE powder impregnated with HDEHP using the method described in Richard et al. (1976). Total blank for the whole chemistry is less than 50 pg for Sm and Nd elements. Pb isotopic compositions were measured in five galena from Juillenay, Chitry-les-Mines, Marigny-sur-Yonne, Domecy-sur-Cure and Maine, associated to the fluorite mineralization. One mg of galena samples (PbS) was dissolved in concentrated bromidric acid (8.75N). Following complete dryness, the residue was dissolved in 6N HNO₃. Sr, Nd and Pb isotope analyses were determined by TIMS (Thermo Ionization Mass Spectrometry) using a Finnigan® MAT 262 multicollector mass spectrometer. Samples were loaded on double Re filaments for Nd and Pb isotopes and on single W filaments for Sr isotopes. For Sr isotopic analyses, repeated measurements of the NBS987 standard yielded a mean value of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr of 0.710247±15 (2σ, n=72) and for Nd isotopes, repeated measurements of the LaJolla standard yielded a mean value of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd of 0.511857 ± 20 (2σ; n = 13). The measured ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr were first normalized to the value of ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr of 0.1194 and then to the value of the NBS987 international standard (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.710240). The ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd were first normalized to ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd of 0.7219 and then to the value of the La Jolla international Nd isotope standard (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.511860). The NBS 982 standard was used as the reference standard for Pb isotopes and the external reproducibility (2σ) during the course of this study is 0.06% for ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, 0.09% for ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and 0.12% for ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb. The internal precision is below 0.01% (2σ). The error on ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd is 0.004% (2σ), corresponding to the reproducibility obtained on the La Jolla standard during the course of this study.

3.1.3 Stable isotopes

Stables isotopes (S, O) were also determined in some minerals associated to the fluorite mineralization in stratabound and vein fluorite deposits. Sulfur isotopes in five galena and one pyrite were determined at BRGM and sulfur and oxygen isotopes in five barite samples were determined at

GEOPS. For S isotope analyses at BRGM, 250 µg of galena powder and 70 µg of pyrite powder have been sampled and mixed with vanadium pentoxide in a tin capsule followed by combustion and decomposition to produce SO₂ using an Elemental Analyser (EA). The SO₂ produced was analyzed using continuous flow Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS). PS1, SF1, IAEAS2, IAEAS3 were used as reference standards with the analytical accuracy of ± 0.3 ‰ (2 σ). The Merck Cds are used as the internal standard with the analytical accuracy of ± 0.2 ‰ (2 σ). For S and O isotopes determined in barite at GEOPS, 50 mg of barite powder was mixed with 50 mg of graphite powder. 40 mg of this powder was used for the extraction and purification of O under a vacuum-sealed line. BaSO₄ was reduced by graphite and the produced CO was transformed into CO₂. The remaining sample was transferred to a second vacuum-sealed line for the extraction and purification of S. The sample was placed and heated into a molybdenum capsule to transform S into SO₂ by oxidation at high temperatures. The O and S isotopes were both measured using IRMS (VG SIRA 10) during separate analytical sessions. Two to three replicates were analyzed for the three samples (CF1, AN and PP16-brt) with a standard deviation varying between 0.007 and 0.34. The international reference materials PDB for O isotopes and V-CDT for S isotopes were used to control the analytical accuracy. Three analyses of the NBS127 barium sulfate gave $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 10.01 \pm 0.27$ ‰ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = 18.9$ ‰. O isotope compositions are reported in the conventional δ notation as per mil (‰) deviation relative to the Vienna-Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) with a precision of ± 1 ‰ (1 σ).

O isotopes were also measured in various quartz stages (56 analyses) by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) using a CAMECA IMS1270 at CRPG (Nancy, France). The analytical procedure is described in Marin-Carbonne et al. (2013). Thin sections were coated with gold and sputtered with a Cs⁺ primary beam of 20-30 microns spot width. Secondary ions were accelerated at 10 kV. ¹⁶O⁻ and ¹⁸O⁻ secondary ions were detected in multicollection mode using two Faraday cups. Typical count rates on ¹⁶O⁻ and ¹⁸O⁻ were of 3×10^9 counts/s (cps) and 6×10^6 cps, respectively. The mass resolving power $\Delta M/M$ was set at ~ 4000 , the H₂O⁻ interference on 18 O⁻ being resolved at 1579. With such

conditions, a counting statistic better than ± 0.1 ‰ is obtained after a few minutes of counting (40 cycles of 5 s acquisition time after 60 s of pre-sputtering). Two quartz standards (NL 615 quartz having a $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +18.4 \pm 0.2$ ‰ and NBS28 quartz having a $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +9.58 \pm 0.2$ ‰) analyzed to determine instrumental mass fractionation. The precision of the measurements was calculated from the external reproducibility on standards and the counting statistic is typically ± 0.30 ‰ at 1 sigma.

3.2 Minerals in granites from the Morvan Massif

Twenty-five granitic samples have been studied by SEM/BSE and cathodoluminescence microscopy and ten samples analyzed by Electron Microprobe from the Avallon Massif (Pierre-Perthuis, Pontaubert, Courcelles-Frémy, Montberthault, Semur), Settons Massif (Lormes, Saulieu, Pierre-qui-Vire), and Luzy Massif (Haut-Folin, Fragnes). Major element were analyzed in biotite and muscovite with a CAMECA SX100 Electron Microprobe (EMP) operating in wavelength-dispersive mode (4 spectrometers WDS) at the Pierre et Marie Curie University (CAMPARIS, Paris, France). Ten thin sections were selected from the granitic basement (biotite and two-mica granites) for analyses. Two-mica granites from the Avallon Massif were sampled at Pierre-Perthuis, Pontaubert and Montberthault for major element analyses on micas (biotite and muscovite). The biotite-bearing granite of Lormes and Saulieu and the two-mica granite of Pierre-qui-Vire situated south of the fluorite deposits were also sampled (Fig. 1). Eleven elements were analyzed in biotite and muscovite (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, F, Cl) using an accelerating voltage of 15 KV, a beam size of 10 μm and a current of 10 nA. Counting times were 30s on peaks for F and Cl and 10s for other elements. Natural minerals standards were used for calibration; albite for Na; diopside for Si, Al, Mg; orthose for Al and K; vanadinite for Cl; apatite for F and P; hematite for Fe and pyrophanite for Mn. The detection limits are 0,26 wt.% for F, 0,02 wt.% for Cl, 0,04 wt.% for Si, K and Al, 0,03 wt.% for Ca and P, 0,05 wt.% for Na and Mg, 0,13 wt.% for Fe, 0,08 wt.% for Ti and 0,09 wt.% for Mn.

Major and trace elements for basement rocks (Supplementary data 2) were conducted at the SARM (CRPG, Nancy, France) and were analysed by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) after fusion of 1g of samples with lithium metaborate. Details on the analytical methods are available at <http://helium.crpg.cnrs-nancy.fr/SARM/pages/roches.html>.

4. Results

4.1 F-bearing minerals and REE-U-Th accessory minerals in granites from the Morvan Massif

4.1.1 Petrographic observations

The detailed compositions of the major and accessory minerals are presented in Table 1, summarized from Carrat (1969), Delfour (1989) and complemented by observations from this study. All granitic samples are composed of quartz, biotite, plagioclase and K-feldspar. Cordierite is common in the Settons batholith in the biotite granite of Saulieu and the two-mica granite of Pierre-qui-Vire and also occurs in the gneiss from Courcelles-Frémy. Horneblende is commonly described in the Luzy batholith for the biotite granite of Haut-Folin and Fragnes. The Avallon and Settons granites are particularly affected by chloritization and albitization. Apatite and zircon are the major accessory minerals in all granitic samples and in the gneiss from Courcelles-Frémy. Tourmaline occurrence is described in the Avallon and Saulieu granites whereas uraninite is locally described in the Haut-Folin granite. In the Luzy batholith, the granite contains altered allanite in altered biotite (Fig. 3A), thorite (< 50 µm, Fig. 3B) and a REE-bearing fluoro-carbonate in the altered biotite together with the occurrence of titanium oxides (Fig. 3C). In the Settons batholith, the biotite forms euhedral tabular crystals (0.4 to 3 mm in size) and contain zircon and apatite inclusions (Fig. 3E), as well as sub-euhedral monazite and euhedral xenotime (> 100 µm, Fig. 3F, H). Monazite crystals are commonly altered in the Saulieu granite (Fig. 3H). At Saulieu, the chloritization of biotite is observed by the replacement of some biotite layers by

chlorite (Fig. 3A, G). The biotite-bearing granite from Saulieu shows the occurrence of euhedral apatite crystals (50 to 100µm) in chloritized biotite (Fig. 3G, H), as well as zoned zircon as inclusions in feldspars. Contrary to the common alteration of biotite in all granitic rocks, muscovite is well-preserved in all studied rocks (Fig. 3D).

The Pierre-Perthuis granite contains the highest F contents (650 to 880 ppm). In the Settons and Luzy batholiths, the F contents are lower than 420 ppm (Table 1). The Cl contents are lower than 185 ppm for the two-mica granites of Pierre-Perthuis and Pierre-Qui-Vire, the biotite granite of Saulieu, Haut-Folin and Fragnes.

Location	Nature	Major magmatic minerals							Whole rock	
		Quartz	Biotite	Muscovite	Plagioclase	K-Feldspar	Cordierite	Horneblende	F (ppm)	Cl (ppm)
<u>Avallon granite</u>										
Pierre-Perthuis	two-mica granite	×	×	×	×	×			650-880	41-185
Pontaubert	two-mica granite	×	×	×	×	×				
Courcelles-Frémy	gneiss	×	×	×	×	×	×			
Montberthault	two-mica granite	×	×	×	×	×				
Semur	two-mica granite	×	×	×	×	×				
<u>Settons batholith</u>										
Lormes	biotite granite	×	×	×	×	×				
Saulieu	biotite granite	×	×	×	×	×	×		420	84
Pierre-Qui-Vire	two-mica granite	×	×	×	×	×	×		360	<20
<u>Luzy batholith</u>										
Haut-Folin	biotite granite	×	×		×	×		×	260	62
Fragnes	biotite granite	×	×	×	×	×		×	390	63
Accessory minerals										
Allanite Apatite Zircon Thorite Tourmaline Monazite Xenotime Uraninite REE-fluoro-carbonate										
<u>Avallon granite</u>										
Pierre-Perthuis		×	×		×	×				
Pontaubert		×	×		×	×				
<u>Settons batholith</u>										
Lormes		×	×							
Saulieu	×	×	×		×	×				
Pierre-Qui-Vire		×	×		×	×				
<u>Luzy batholith</u>										
Haut-Folin	×	×	×		×	×	×			
Fragnes	×	×	×	×				×		

Table 1: Nature and composition of the major and accessory minerals in the Morvan Massif after Carrat (1969), Delfour (1989) and this study.

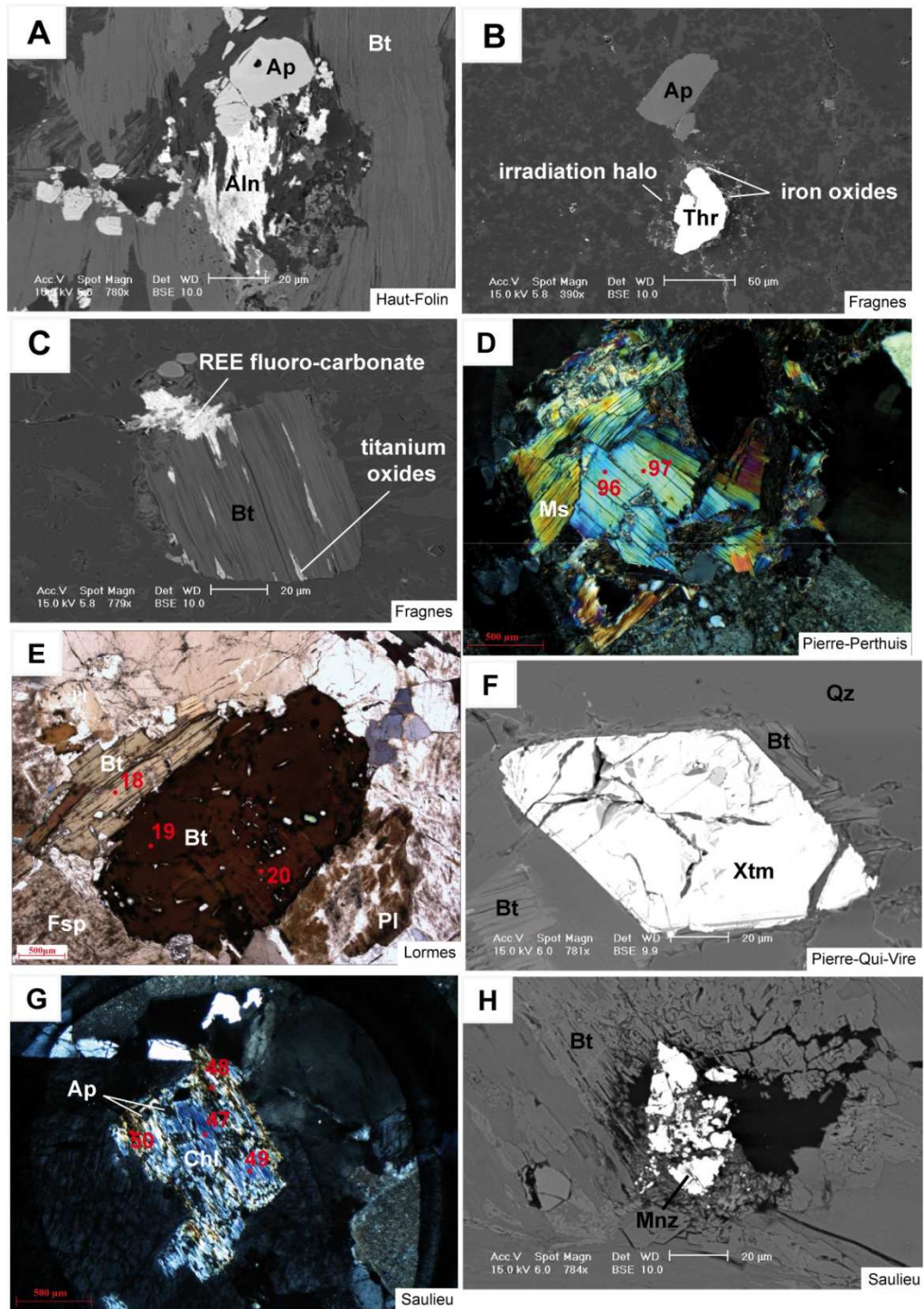


Figure 3: Microscopic observations of granitoid rocks from the Morvan Massif. A,B,C: SEM observations of allanite, apatite and REE fluoro-carbonate in altered biotite of Luzzy granite. Thorite displays an irradiation halo with iron oxides; D: muscovite in the two-mica granite of Pierre-Perthuis; E: optical microscopic observations of biotite in the Lormes granite; F: SEM observation of xenotime in contact with biotite in the Pierre-Qui-Vire granite; G: optical microscopic observations of chlorite in the Saulieu granite; H: SEM observation of altered monazite in biotite. Ap: apatite; Bt: biotite; Aln: allanite; Thr: thorite; Ms: muscovite; Chl: chlorite; Fsp: feldspar; Pl: plagioclase; Xtm: xenotime; Mnz: monazite. The red points correspond to the electron microprobe analyses for each minerals.

4.1.2 Electron microprobe analyses of F-bearing minerals

The major element compositions and the fluorine content (wt. %) in biotite, chlorite and muscovite are presented in Table 2. Biotite and chlorite major element compositions with respect to potassium, aluminium and fluorine contents are shown in Figure 4A and B. K contents in biotite range from 5.28 (Semur) to 9.37 wt. % (Lormes) and Al contents from 16.32 (Lormes) to 19.10 wt. % (Pierre-Quivire). The major element analyses of altered “biotite” correspond to chlorite according to the chlorite formula (Table 2). In the Settons batholith, biotite from the Lormes granite displays the highest potassium contents (up to 9.37 wt. %) whereas chlorite has low contents of potassium varying between 0.05 (Lormes, Saulieu) and 1.35 wt. % (Haut-Folin). The aluminium contents in chlorite are higher than in biotite, with values ranging from 17.65 (Montberthault) to 23.40 wt. % (Pierre-Perthuis). The fluorine content in biotite varies from 0.40 to 1.10 wt. % (Table 2, Fig. 4B) whereas chlorite has low values varying between 0.19 to 0.31 wt. % and 12 analyses are below the detection limit (< 0.02 wt. %). The Cl content is very low in biotite (0.02 to 0.08 wt. %), sometimes below the detection limit (0.02 wt. %) as the Cl content in chlorite.

The second major mineral in granitic samples containing fluorine is muscovite. F contents vary from 0.33 (Pontaubert) to 0.93 wt. % at Pierre-Perthuis. The Cl contents are below the detection limit for all analyses (0.02 wt. %). Contrary to biotite, the potassium contents always remain constant with narrow variations from 9.34 (Montberthault) to 10.45 wt. % (Lormes).

Chlorite Ox %	Lormes		Lormes		Lormes		Pierre-Perthuis		Pierre-Perthuis		Pierre-Perthuis		sauleu		sauleu		sauleu	
	23	30	31	32	36	37	38	39	47	43	43	39	47	43	49	50		
SiO2	26,56	29,02	27,24	25,46	27,04	26,91	26,74	27,46	25,58	27,53	26,51	26,81	25,58	27,53	26,51	26,81		
TiO2	0,15	0,47	0,05	0,09	0,04	0,09	0,00	0,04	0,06	0,27	0,15	6,51	0,06	0,27	0,15	6,51		
Al2O3	21,10	20,91	21,10	20,52	22,62	22,72	23,06	23,40	20,32	19,46	20,06	18,45	20,32	19,46	20,06	18,45		
FeO	27,46	25,39	26,81	27,54	31,25	30,62	32,00	30,40	27,61	27,15	27,50	22,40	27,61	27,15	27,50	22,40		
MnO	0,65	0,53	0,51	0,60	0,54	0,56	0,66	0,60	0,62	0,27	0,55	0,36	0,62	0,27	0,55	0,36		
MgO	11,34	10,73	10,91	12,42	5,51	5,14	5,36	5,05	12,83	9,48	12,66	8,61	12,83	9,48	12,66	8,61		
CaO	bdl	0,07	0,04	0,04	0,24	0,14	0,11	0,16	0,02	0,31	0,03	1,30	0,02	0,31	0,03	1,30		
Na2O	nd	bdl	0,03	0,04	0,04	0,06	0,00	0,03	bdl	0,06	nd	bdl	bdl	0,06	nd	bdl		
K2O	0,10	0,05	0,06	bdl	0,24	0,28	0,39	0,25	nd	0,17	0,05	0,20	nd	bdl	0,05	0,20		
F	0,31	0,22	bdl	bdl	0,23	0,28	bdl	0,22	bdl	bdl	bdl	0,26	bdl	bdl	bdl	0,26		
Cl	nd	bdl	bdl	bdl	bdl	0,08	bdl	0,03	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
Formula																		
Si	5,584	5,969	5,748	5,463	5,734	5,733	5,671	5,773	5,479	5,954	5,634	5,633	5,479	5,954	5,634	5,633		
Ti	0,024	0,073	0,008	0,014	0,007	0,014	0,000	0,006	0,013	0,044	0,024	1,029	0,013	0,044	0,024	1,029		
Al IV	2,416	2,031	2,252	2,537	2,266	2,267	2,329	2,227	2,521	2,046	2,366	2,367	2,521	2,046	2,366	2,367		
Al VI	2,874	3,124	3,053	2,683	3,487	3,557	3,522	3,689	2,630	2,985	2,681	2,322	3,689	2,630	2,681	2,322		
Fe3+	0,404	0,773	0,490	0,169	0,743	0,819	0,652	0,877	0,135	0,604	0,211	1,207	0,852	0,604	0,211	1,207		
Fe2+	4,425	3,595	4,241	4,773	4,758	4,636	5,025	4,468	4,811	4,307	4,677	2,730	4,811	4,307	4,677	2,730		
Mn	0,115	0,092	0,091	0,110	0,067	0,101	0,118	0,107	0,112	0,049	0,099	0,065	0,112	0,049	0,099	0,065		
Mg	3,553	3,289	3,432	3,972	1,741	1,631	1,694	1,582	4,096	3,056	4,011	2,696	4,096	3,056	4,011	2,696		
Ca	0,005	0,015	0,010	0,008	0,054	0,033	0,024	0,036	0,004	0,071	0,007	0,294	0,004	0,071	0,007	0,294		
Na	-	-	0,028	0,032	0,035	0,051	0,000	0,023	-	0,050	-	-	-	0,050	-	-		
K	0,055	0,027	0,031	-	0,127	0,155	0,209	0,134	-	0,092	0,026	0,110	-	0,092	0,026	0,110		
F	0,417	0,287	-	-	0,305	0,374	-	0,294	-	-	-	0,340	-	-	-	0,340		
Cl	-	-	-	-	-	0,058	-	0,023	-	-	-	-	-	-	-	-		
OH+	-	-	-	-	-	15,569	-	15,683	-	-	-	-	-	-	-	-		
sauleu	53	54	89	41	43	44	84	85	86	114	115							
26,77	27,02	28,91	24,86	29,40	25,99	26,75	27,23	27,16	28,35	29,94								
0,76	0,22	0,28	0,21	0,43	0,49	0,09	0,07	0,05	0,56	1,09								
19,06	18,19	17,65	20,26	22,15	21,17	21,95	19,22	21,50	18,66	19,93								
27,28	27,68	18,40	37,29	31,04	34,75	27,53	21,28	28,70	27,53	24,29								
0,58	0,48	0,31	1,13	0,75	0,99	0,57	0,73	0,55	0,40	0,43								
12,92	13,75	11,24	3,87	3,01	3,48	9,65	8,27	8,96	9,18	9,82								
0,30	bdl	0,20	bdl	0,11	0,07	0,12	0,47	0,13	0,29	0,16								
nd	bdl	bdl	nd	bdl	0,08	x	bdl	bdl	bdl	bdl								
0,06	0,22	0,99	0,35	1,35	0,60	0,08	0,62	0,12	0,71	1,23								
bdl	bdl	0,26	bdl	0,19	bdl	0,25	0,23	bdl	bdl	0,29								
bdl	bdl	0,02	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl								
5,678	5,743	6,410	5,570	6,117	5,709	5,645	6,174	5,748	6,070	6,128								
0,121	0,035	0,047	0,036	0,067	0,080	0,014	0,012	0,008	0,090	0,168								
2,322	2,257	1,590	2,430	1,883	2,291	2,355	1,826	2,252	1,930	1,872								
2,467	2,325	3,139	2,961	3,697	3,263	3,179	3,433	3,180	2,857	3,054								
0,226	0,122	0,293	0,293	0,293	0,536	0,570	0,930	0,562	0,606	0,818								
4,613	4,799	2,506	6,696	4,409	5,849	4,288	3,105	4,517	4,323	3,339								
0,104	0,086	0,058	0,214	0,133	0,185	0,101	0,141	0,099	0,073	0,074								
4,087	4,357	3,716	1,294	0,934	1,141	3,035	2,794	2,827	2,930	2,997								
0,069	-	0,047	-	0,024	0,017	0,027	0,115	0,029	0,066	0,036								
-	-	-	-	-	0,069	-	-	-	-	-								
0,030	0,120	0,558	0,201	0,718	0,336	0,043	0,360	0,064	0,386	0,641								
-	-	0,360	-	0,251	-	0,330	0,323	-	-	0,370								
-	-	0,011	-	-	-	-	-	-	-	-								
-	-	15,629	-	-	-	-	-	-	-	-								

[illegible]

Table 2: Electron microprobe analyses of F-bearing minerals (chlorite, biotite, muscovite) from the Morvan Massif

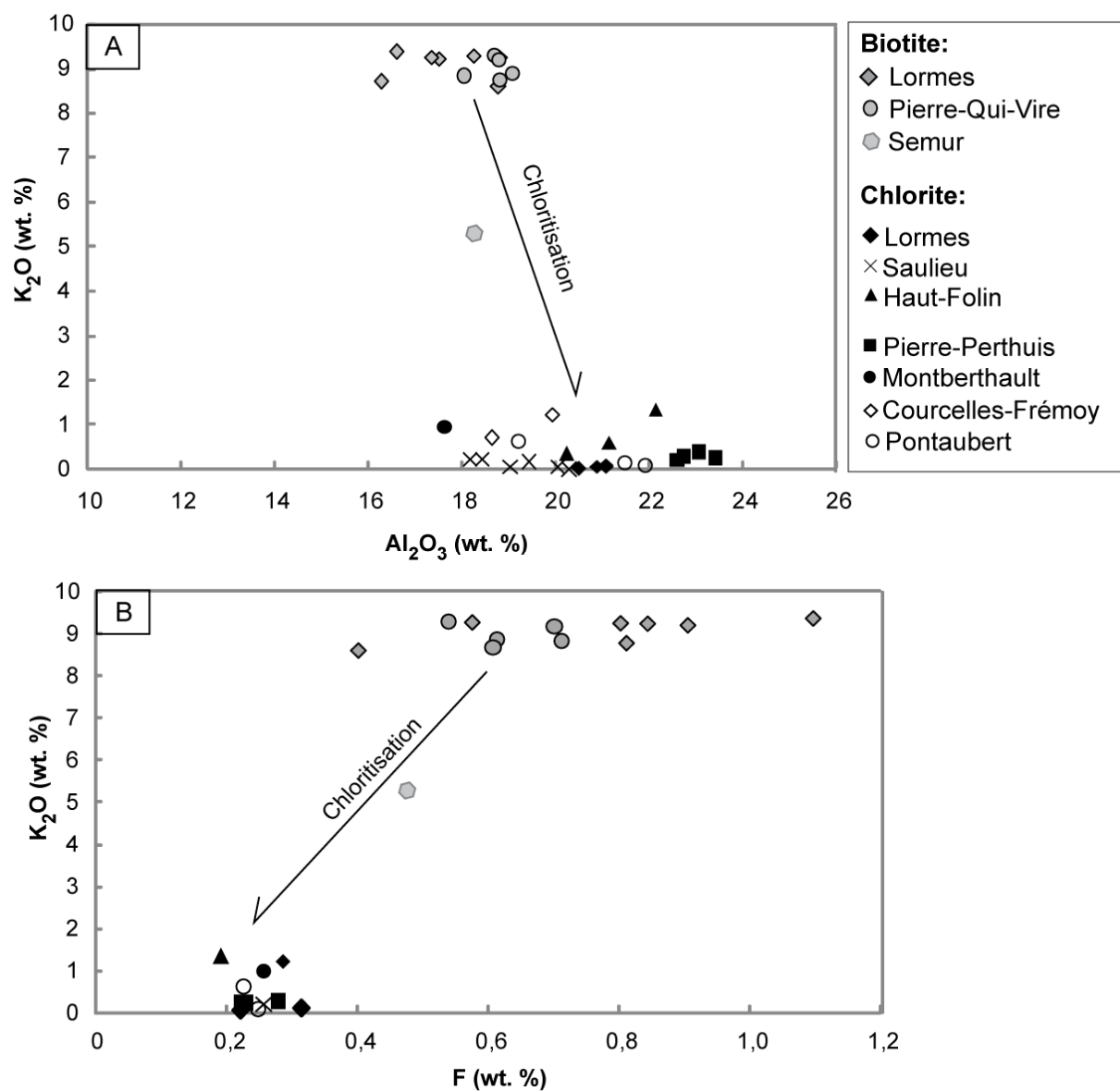


Figure 4: (A) potassium vs. aluminium oxides (wt. %) and (B) potassium vs. fluorine content in biotite and chlorite of the granitic samples from the Morvan Massif.

4.2 Trace elements

The REE contents of fluorite from stratabound and vein fluorite deposits are listed in Table 3. Fluorite crystals from stratabound fluorite deposits display a difference in total REE concentrations depending on their locality and between the different stages in the paragenesis. For example, differences exist between geodic fluorite stage in different deposits, with mean values of 68 ppm at Pierre-Perthuis, 101 ppm at Marigny-sur-Yonne, 129 ppm at Antully and 215 ppm at Courcelles-Fré moy.

The distribution of normalized REE patterns displays a bell-shaped pattern for all fluorite stages in all deposits with a Mid-Rare Earth Element (MREE)-enrichment (Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) over LREE and HREE (Figure 5). At Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy and Antully, there is no cerium (Ce) or europium (Eu) anomaly. Only the geodic fluorite stage from Pierre-Perthuis and one of sample from Antully show a slightly negative Eu anomaly ($Eu/Eu^* = 0.75$ to 0.89 for Pierre-Perthuis and 0.69 for Antully). The normalized-REE patterns display LREE and HREE fractionation for the Pierre-Perthuis deposit between the Fl_{geo} samples whereas the Fl_{euh} samples displays lower HREE fractionation. The total REE concentrations in the vein fluorite deposits from Voltennes vary from 53 ppm (purple) to 178 ppm (green) with 78 ppm for the cubic white crystals. The REE pattern of the white cube samples is similar in shape to the REE pattern of the stratabound deposits. However, the purple and green fluorite crystals (Fl_1 stage) are different with a positive Eu anomaly ($Eu/Eu^* = 2.07$ to 2.51) and have higher LREE contents than the white fluorite cubes (Fig. 5). There is also a difference in REE patterns between the different fluorite stages (Fl_{euh} and Fl_{geo} stages) at Pierre-Perthuis (Fig. 5). The euhedral fluorite has higher total REE (119 ppm) than the geodic fluorite with 68 ppm.

	method	stage	location (LA-ICPMS)	Li	Na	Mg	Rb	Sr	Ba	U	Th	La	Ce
<i>Pierre-Perthuis</i>				ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
RP1	ICPMS	Flgeo		0,06	388,68	18,02	0,04	59,69	2,66	0,09	0,05	1,29	7,17
RP3	ICPMS	Flgeo		0,02	311,41	18,21	0,04	55,93	2,58	0,11	0,24	1,24	6,93
RP3-1	ICPMS	Flgeo		0,08	295,43	10,85	0,05	47,83	3,73	0,26	0,13	0,84	5,24
RP3-2	ICPMS	Flgeo		0,07	276,87	10,75	0,17	48,17	3,67	0,27	0,13	0,85	5,19
RP4	ICPMS	Flgeo		0,04	355,79	18,79	0,06	57,71	2,53	0,11	0,11	1,43	7,47
RP5	ICPMS	Flgeo		0,03	374,90	15,38	0,04	58,22	2,07	0,08	0,07	1,37	7,45
RP6	ICPMS	Flgeo		0,03	387,21	18,95	0,04	64,30	2,68	0,09	0,06	1,20	6,68
RP7	ICPMS	Flgeo		0,11	428,71	27,07	0,05	58,05	2,57	0,11	0,03	1,19	7,01
RP7bis	ICPMS	Flgeo		0,03	251,68	16,79	0,04	48,45	3,20	0,16	0,19	0,87	5,16
RP8	ICPMS	Flgeo		0,13	411,39	27,18	0,04	58,67	2,54	0,11	0,03	1,18	6,98
PP4	ICPMS	Flgeo		0,12	579,04	12,39	0,29	52,85	5,26	0,68	0,06	2,00	9,35
05-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	52	0,10	82,12	16,69	5,06	2,45	5,28	19,91
06-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	50,28	0,11	87,98	8,44	2,11	2,21	4,25	16,29
07-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	30,38	0,10	82,73	18,71	3,38	3,19	6,79	23,53
08-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	rim	x	x	483,71	0,15	78,86	4,90	0,41	0,58	3,15	12,66
09-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	rim	x	x	821,69	0,07	78,24	4,14	0,12	1,89	2,06	9,74
10-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	66,43	0,09	84,45	28,65	1,31	1,72	4,54	17,42
116-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	1548,83	0,11	100,32	11,70	0,10	0,82	5,17	19,53
12-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	50,66	0,16	83,37	12,95	0,96	4,18	10,99	30,85
13-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	rim	x	x	56,48	0,12	71,08	3,09	0,24	1,25	2,34	10,76
14-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	58,19	0,18	81,77	38,12	1,72	11,62	6,45	22,97
15-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	69,62	0,10	84,24	5,50	1,28	4,99	4,76	18,38
17-PP4c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	234,25	0,06	99,87	2,60	0,05	0,32	1,73	8,54
PP5	ICPMS	Flgeo	rim	0,20	536,18	17,53	0,23	54,93	32,64	1,24	0,13	2,19	9,70
20-PP5c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	34,7	0,07	78,29	2,13	0,06	12,30	2,24	10,20
21-PP5c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	28,18	0,07	80,01	2,18	1,11	12,14	2,22	9,73
22-PP5c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	30,99	0,25	70,18	2,34	0,12	10,78	2,17	9,74
23-PP5c	LA-ICPMS	Fleuh	rim	x	x	1097,08	14,67	91,69	15,33	6,62	1,35	5,20	16,76
24-PP5c	LA-ICPMS	Fleuh	rim	x	x	40,95	0,11	77,5	4,05	0,38	0,27	3,26	13,18
25-PP5c	LA-ICPMS	Flgeo	rim	x	x	21,81	0,21	33,37	47,16	0,52	1,44	4,13	15,42
26-PP5c	LA-ICPMS	Flgeo	rim	x	x	18,14	0,08	123,23	31,04	0,34	0,38	3,21	13,44
27-PP5c	LA-ICPMS	Flgeo	rim	x	x	19,35	0,09	54,87	9,99	0,27	0,14	2,57	11,90
28-PP5c	LA-ICPMS	Flgeo	rim	x	x	19,79	0,11	60,34	10,13	0,14	0,08	3,00	14,49
29-PP5c	LA-ICPMS	Flgeo	rim	x	x	7,19	0,03	47,39	0,58	0,02	0,02	1,95	10,20
30-PP5c	LA-ICPMS	Flgeo	rim	x	x	7,3	0,02	48,08	1,02	0,02	<0,0024	1,86	9,28
31-PP5c	LA-ICPMS	Fleuh	core	x	x	23,39	0,14	97,11	3,44	0,14	7,87	2,12	9,92
32-PP5c	LA-ICPMS	Fleuh	rim	x	x	810,56	3,67	78,22	7,50	16,83	2,6	3,67	13,71
11-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	translucent core	x	x	16,44	0,07	57,02	0,76	0,01	0,05	2,43	11,90
13-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	translucent core	x	x	15,7	0,06	56,43	0,83	0,02	0,07	2,33	11,69
14-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	translucent core	x	x	13,79	0,06	61,18	0,66	0,02	0,05	2,65	12,88
15-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	translucent core	x	x	18,57	0,06	56,36	1,38	0,05	0,07	2,94	13,72
16-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	near purple rim	x	x	5,2	0,03	34,6	0,40	0,00	0,25	0,72	4,03
17-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	purple rim	x	x	5,09	0,05	42,69	1,86	0,00	2,41	0,39	3,12
18-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	yellow rim	x	x	51,99	0,44	185,51	104,58	9,94	0,36	3,63	9,98
19-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	yellow rim	x	x	43,62	0,59	225,77	49,09	11,82	0,02	7,29	19,33
23-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	translucent core	x	x	14,74	0,05	57,46	0,73	0,02	0,04	2,49	12,19
24-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	translucent core	x	x	13,38	0,05	66,3	0,48	0,02	0,01	2,75	13,12
25-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	yellow rim	x	x	51,72	0,71	283,15	57,80	11,01	0,02	13,62	37,59
26-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	yellow rim	x	x	39,4	0,54	229,72	48,62	12,21	0,01	8,32	21,27
27-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	yellow rim	x	x	28,77	0,38	171,53	30,16	11,19	0,27	4,65	14,97
28-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	purple rim	x	x	4,92	0,04	41,03	1,57	0,03	2,78	0,40	3,10
29-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	yellow rim	x	x	40,41	0,52	241,5	42,11	11,11	0,04	7,58	20,79
30-PP12	LA-ICPMS	Flgeo	purple rim	x	x	4,55	0,04	35,8	1,36	0,04	2,49	0,35	2,72
PP13	ICPMS	Flgeo		0,39	794,62	29,72	0,18	66,19	12,91	1,77	0,13	2,61	11,00
PP15	ICPMS	Flgeo		0,34	441,96	28,06	0,12	61,90	16,19	1,63	0,49	0,91	4,14
PP16	ICPMS	Flgeo		0,22	593,17	27,02	0,08	50,46	19,78	0,10	0,34	1,05	6,33
1515	ICPMS	Flgeo		0,43	535,93	22,89	0,13	78,31	40,11	1,19	0,87	4,99	16,34
<i>Marigny-sur-Yonne</i>													
LH164	ICPMS	Flgeo		0,28	665,74	16,71	0,08	79,79	298,63	0,08	0,30	4,67	14,87
LH164a	ICPMS	Flgeo		0,25	631,04	15,34	0,12	77,50	96,22	0,08	0,34	4,18	12,93
Toyot J	ICPMS	Flgeo		0,53	852,42	37,68	0,16	79,50	3,06	0,04	0,95	4,46	14,51
Toyot B	ICPMS	Flgeo		0,42	588,46	46,87	0,12	76,13	2,94	0,06	0,60	3,36	11,60
<i>Courcelles-Frémy</i>													
MN25	ICPMS	Flgeo		0,98	909,90	50,67	0,28	77,95	25,89	1,68	1,00	9,14	29,17
MN17	ICPMS	Flgeo		0,76	1005,75	53,07	0,19	102,41	5,78	0,32	0,01	8,43	31,30
<i>Antully</i>													
LM6b'	ICPMS	Flgeo		0,42	829,87	24,67	0,60	84,42	2,94	0,23	0,06	8,98	24,30
LM6b'-1	ICPMS	Flgeo		0,43	820,60	24,48	0,63	84,30	2,65	0,28	0,06	8,98	24,22
LM6b	ICPMS	Flgeo		0,40	809,38	18,61	0,60	88,13	2,20	0,20	0,04	8,25	22,01
LM6	ICPMS	Flgeo		1,06	805,18	77,23	2,26	73,81	14,61	0,29	0,16	7,54	18,36
<i>Voltennes</i>													
purple	ICPMS	Fl1		0,18	256,44	29,08	0,06	70,80	3,67	0,18	0,01	6,52	15,62
green	ICPMS	Fl1		0,52	317,24	41,44	0,25	78,88	4,10	0,32	0,01	19,10	52,43
white	ICPMS	Fl2		0,63	530,70	24,91	0,16	72,79	350,20	0,10	0,48	2,94	10,23

	method	stage	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Eu/Eu*	Ce/Ce*
Pierre-Perthuis			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
RP1	ICPMS	Flgeo	1,85	13,72	9,12	2,05	13,15	2,06	9,65	1,51	3,20	1,69	0,20	0,84	1,09
RP3	ICPMS	Flgeo	1,81	13,59	9,68	2,30	14,64	2,35	11,34	1,81	3,88	2,06	0,24	0,87	1,08
RP3-1	ICPMS	Flgeo	1,40	11,06	7,99	1,69	11,82	1,72	7,77	1,16	2,35	1,18	0,14	0,78	1,13
RP3-2	ICPMS	Flgeo	1,40	10,84	7,87	1,65	11,62	1,67	7,53	1,13	2,28	1,15	0,14	0,77	1,11
RP4	ICPMS	Flgeo	1,84	13,61	9,15	2,10	13,48	2,13	10,16	1,61	3,43	1,82	0,22	0,85	1,08
RP5	ICPMS	Flgeo	1,83	13,32	8,35	1,78	11,51	1,73	7,98	1,23	2,59	1,35	0,16	0,82	1,10
RP6	ICPMS	Flgeo	1,78	13,56	9,42	2,16	13,77	2,18	10,40	1,64	3,49	1,87	0,22	0,85	1,07
RP7	ICPMS	Flgeo	1,82	13,70	9,11	2,08	13,22	2,08	9,95	1,57	3,35	1,79	0,22	0,85	1,11
RP7bis	ICPMS	Flgeo	1,38	10,85	7,83	1,56	11,10	1,58	6,89	1,03	2,06	1,01	0,12	0,75	1,10
RP8	ICPMS	Flgeo	1,81	13,61	9,11	2,07	13,18	2,10	9,95	1,57	3,35	1,80	0,22	0,85	1,12
PP4	ICPMS	Flgeo	1,93	12,31	6,55	1,50	9,73	1,57	7,63	1,22	2,64	1,51	0,18	0,84	1,11
05-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	3,73	21,84	11,91	3,45	19,58		19,75	3,36	8,02	4,86	0,57	1,03	1,05
06-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	3,28	21,16	12,14	3,63	20,65		21,47	3,61	8,48	5,18	0,62	1,05	1,03
07-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	4,53	27,66	14,47	3,97	23,69		23,89	4,04	9,50	5,89	0,70	0,98	1,00
08-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	2,62	17,79	12,93	3,84	24,83		25,87	4,41	10,45	6,05	0,71	0,98	1,03
09-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	2,06	14,50	10,54	3,27	20,16		20,88	3,53	8,35	4,78	0,56	1,02	1,11
10-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	3,39	21,07	12,07	3,54	20,87		20,91	3,51	8,38	5,03	0,59	1,02	1,04
116-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	3,47	20,83	11,58	3,31	19,37		18,67	3,12	7,17	4,13	0,46	1,01	1,08
12-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	4,99	28,80	16,61	4,59	29,79		26,01	4,32	9,66	4,78	0,57	0,94	0,98
13-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	2,26	15,90	11,54	3,54	21,85		22,46	3,80	9,09	5,15	0,59	1,02	1,10
14-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	4,02	23,57	12,05	3,50	19,51		19,18	3,24	7,77	4,89	0,58	1,04	1,06
15-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	3,33	20,34	11,43	3,29	18,45		18,28	3,11	7,44	4,54	0,54	1,04	1,08
17-PP4c	LA-ICPMS	Fluuh	1,98	14,54	11,37	3,54	21,19		21,42	3,61	8,28	4,46	0,50	1,04	1,09
PP5	ICPMS	Flgeo	1,96	12,25	6,29	1,43	9,34	1,49	7,34	1,17	2,57	1,49	0,18	0,84	1,09
20-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,18	15,40	10,57	3,30	20,15		21,72	3,73	8,51	5,16	0,60	1,03	1,08
21-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,18	14,98	10,55	3,22	20,48		21,07	3,61	8,47	4,97	0,58	1,00	1,04
22-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,02	14,18	9,94	3,18	19,34		20,26	3,51	8,09	4,68	0,58	1,05	1,10
23-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,92	18,09	12,16	3,58	22,62		23,47	4,02	9,91	6,15	0,70	0,99	1,01
24-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,59	16,85	12,11	3,45	22,91		23,23	3,88	9,29	5,30	0,61	0,95	1,07
25-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,85	17,84	10,39	2,71	18,52		16,05	2,64	5,85	3,36	0,39	0,89	1,06
26-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,46	15,93	8,96	2,25	15,77		12,48	2,02	4,51	2,54	0,29	0,86	1,13
27-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,39	15,43	7,63	1,68	11,75		8,92	1,37	3,03	1,71	0,19	0,81	1,13
28-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,77	17,51	8,54	1,85	12,76		9,68	1,50	3,28	1,89	0,22	0,81	1,18
29-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	1,88	12,41	5,84	1,12	8,05		5,60	0,88	1,81	1,04	0,11	0,75	1,25
30-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	1,84	12,27	5,92	1,25	8,77		6,47	1,02	2,22	1,30	0,15	0,80	1,18
31-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,25	16,19	12,15	3,81	23,07		23,88	4,12	9,33	5,37	0,60	1,04	1,07
32-PP5c	LA-ICPMS	Fluuh	2,79	19,05	13,54	4,30	26,29		27,55	4,70	11,25	6,56	0,76	1,04	1,01
11-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	2,30	15,08	7,68	1,71	11,98		8,77	1,37	3,02	1,69	0,20	0,81	1,18
13-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	2,25	14,66	7,48	1,68	11,44		8,69	1,34	2,87	1,61	0,18	0,83	1,20
14-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	2,52	16,15	8,17	1,74	12,17		8,93	1,40	3,07	1,67	0,19	0,80	1,17
15-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	2,67	16,81	7,93	1,71	11,89		8,99	1,41	3,16	1,86	0,21	0,81	1,15
16-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	0,90	6,55	4,27	0,94	7,17		5,17	0,83	1,77	0,91	0,10	0,78	1,18
17-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	1,00	9,06	6,81	1,24	9,72		5,10	0,75	1,45	0,60	0,07	0,70	1,17
18-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	1,79	12,45	9,12	1,92	15,71		9,49	1,60	3,73	2,16	0,29	0,73	0,92
19-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	2,95	17,40	10,11	2,38	16,57		10,83	1,70	3,71	2,15	0,29	0,84	0,98
23-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	2,37	15,30	7,80	1,72	11,84		8,84	1,36	3,03	1,67	0,19	0,82	1,18
24-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	2,53	16,06	7,57	1,64	10,78		7,95	1,23	2,68	1,54	0,18	0,83	1,17
25-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	5,31	28,57	13,99	3,26	21,91		15,01	2,31	5,15	2,90	0,38	0,85	1,04
26-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	3,25	18,52	10,79	2,32	17,15		10,96	1,69	3,88	2,20	0,29	0,78	0,96
27-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	2,55	15,66	12,23	2,84	22,63		18,35	2,95	6,54	3,56	0,45	0,78	1,02
28-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	0,97	9,02	6,81	1,20	9,51		5,08	0,74	1,47	0,63	0,06	0,68	1,17
29-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	3,12	18,79	11,25	2,70	19,01		12,60	1,97	4,39	2,50	0,33	0,84	1,00
30-PP12	LA-ICPMS	Fluuh	0,89	8,35	6,67	1,16	9,64		5,02	0,72	1,46	0,60	0,07	0,66	1,16
PP13	ICPMS	Flgeo	2,20	13,55	7,59	1,83	11,37	1,90	9,53	1,58	3,55	2,09	0,26	0,89	1,07
PP15	ICPMS	Flgeo	1,10	9,14	8,50	1,77	13,00	1,87	8,16	1,22	2,42	1,17	0,14	0,76	0,97
PP16	ICPMS	Flgeo	1,61	11,84	7,89	1,80	11,56	1,79	8,44	1,33	2,81	1,49	0,18	0,84	1,14
1515	ICPMS	Flgeo	3,04	17,67	10,45	3,10	18,57	3,84	22,68	4,02	9,77	6,90	0,85	1,00	0,98
Marigny-sur-Yonne															
LH164	ICPMS	Flgeo	2,64	15,35	8,52	2,78	15,41	3,14	18,42	3,28	7,91	4,93	0,59	1,09	0,99
LH164a	ICPMS	Flgeo	2,31	13,56	7,61	2,49	14,40	2,95	17,43	3,14	7,55	4,59	0,55	1,07	0,97
Toyot J	ICPMS	Flgeo	2,65	15,47	9,21	2,95	16,95	3,55	21,11	3,86	9,37	5,89	0,70	1,06	0,99
Toyot B	ICPMS	Flgeo	2,24	13,99	9,45	3,85	19,83	4,06	24,26	4,51	10,61	5,23	0,61	1,26	0,99
Courcelles-Frémy															
MN25	ICPMS	Flgeo	5,23	29,88	18,46	6,60	32,77	6,64	39,47	7,28	18,79	15,24	2,00	1,21	0,99
MN17	ICPMS	Flgeo	5,85	33,97	19,13	6,50	31,12	6,35	37,85	7,05	18,25	15,04	1,95	1,20	1,04
Antully															
LM6b'	ICPMS	Flgeo	3,91	20,62	10,60	3,23	19,05	4,08	24,62	4,47	11,32	8,82	1,05	1,02	0,96
LM6b'-1	ICPMS	Flgeo	3,88	20,63	10,52	3,23	18,86	4,06	24,45	4,42	11,21	8,71	1,04	1,03	0,96
LM6b	ICPMS	Flgeo	3,51	18,76	9,70	2,90	17,56	3,72	22,42	4,06	10,17	7,62	0,91	1,00	0,96
LM6	ICPMS	Flgeo	2,77	14,16	7,27	1,58	14,57	3,24	20,88	4,01	10,09	6,31	0,75	0,69	0,94
Voltennes															
purple	ICPMS	FI1	2,03	9,62	3,34	2,19	4,61	0,86	5,24	0,93	2,20	1,36	0,17	2,51	1,00
green	ICPMS	FI1	6,58	30,69	10,71	5,80	14,81	2,98	19,18	3,63	9,06	6,15	0,77	2,07	1,09
white	ICPMS	FI2	1,91	11,23	6,77	2,64	12,72	2,68	16,07	2,95	6,91	3,77	0,44	1,28	1,01

Table 3: Major and trace elements data in fluorite samples from stratabound and vein deposits

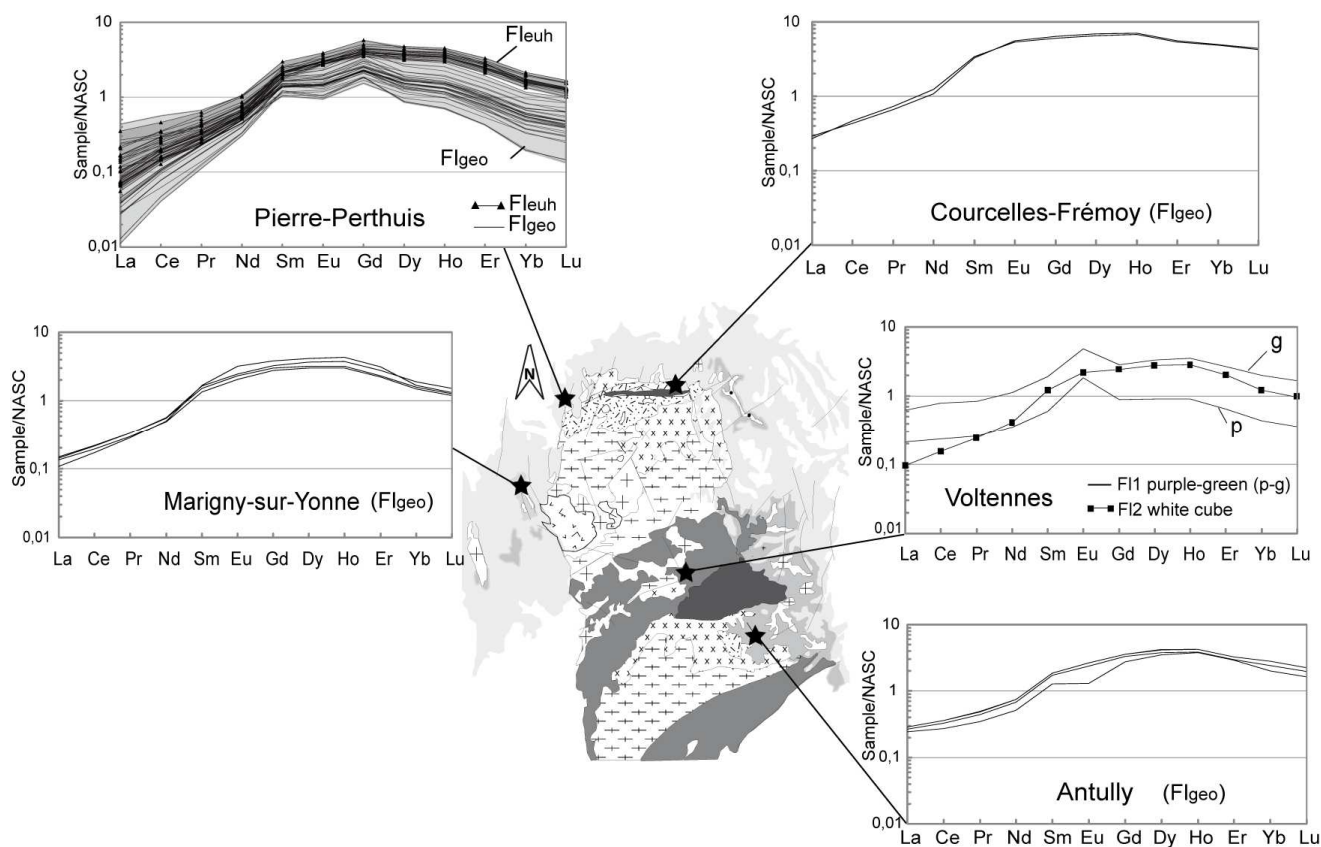


Figure 5: REE distribution patterns of fluorite samples from the stratabound fluorite deposits in the Burgundy region and from the vein fluorite deposit in the Morvan Massif. Fl_{euh} : euhedral fluorite; Fl_{geo} : geodic fluorite.

Trace element patterns of fluorite in stratabound and vein deposits show significant variations of U (0.003 to 16 ppm), Th (0.002 to 12 ppm), Sr (33 to 283 ppm), Ba (0.4 to 104 ppm) in fluorite from different deposits (Fig. 6) and from Fl_{euh} and Fl_{geo} stages at Pierre-Perthuis. Li and Na range from 0.02 to 0.98 ppm and from 251 to 1005 ppm respectively, for the geodic fluorite in all deposits. Rb concentrations range from 0.04 ppm (Pierre-Perthuis) to 2.26 ppm (Antully). Most of samples have Rb content below 0.3 ppm for Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne, Courcelles-Fré moy and Voltennes.

LA-ICPMS analyses of the geodic fluorite from Pierre-Perthuis show that different Th and U contents exist between the core (translucent white) and the rim (purple and yellow rims, Fig. 7A). The purple rim is enriched in Th (2,4 ppm) compared to the core and yellow rim, whereas the yellow rim is enriched in U (11,82 ppm) compared to the core and the purple rim. Extreme variations in Th/U ratios are recorded in a single geodic fluorite crystal (PP12) with variations from 0.0008 to 689. The highest ratios correspond to the purple rim and the lowest ratios to the yellow rim of PP12 (Fig. 7B). The difference in REE contents is also marked between the core (about 70 ppm) and the rims of this crystal with a low REE content in the purple rim (39 ppm) and near the purple rim (33 ppm) in contrast to the yellow rim with 70 to 90 ppm on average (Fig. 7A).

In sample PP5, the LA-ICPMS analyses highlight the evolution of normalized-REE patterns related to the growth of the geodic fluorite crystal (Fig. 7B). The NASC-normalized REE patterns show homogeneous bell-shaped patterns for four analyses (25 to 28). However, the external rim analyses (29 and 30) are slightly depleted in REE compared to analyses in contact with the microcrystalline quartz (25 and 26). The external rim of this geodic fluorite also displays slight europium anomalies vary from 0.89 (25) to 0.75 (29) compared to the first stage of growth.

The detailed trace element analyses by LAM-ICPMS between cores and rims in three fluorite crystals (PP4, PP5 and PP12) highlight the extreme variations in trace elements that can occur in a single sample. The range of trace element concentrations measured in-situ in fluorite crystals encompasses the trace element variations measured in dissolved crystals by solution ICP-MS. The

LAM-ICPMS analyses indicate that the variations in trace element contents in dissolved fluorites represent an average concentration of each crystal analyzed.

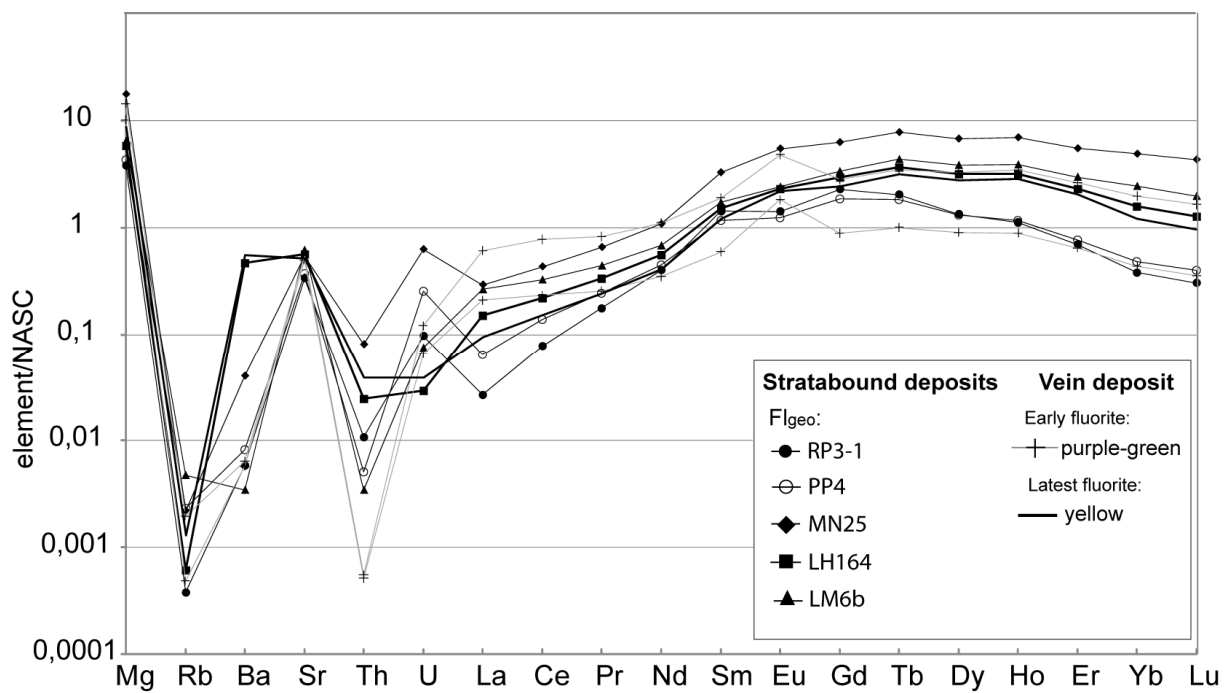


Figure 6: Multi-elements diagram for geodic fluorite in stratabound deposits and for the green/purple and white fluorite in the Voltennes vein deposit.

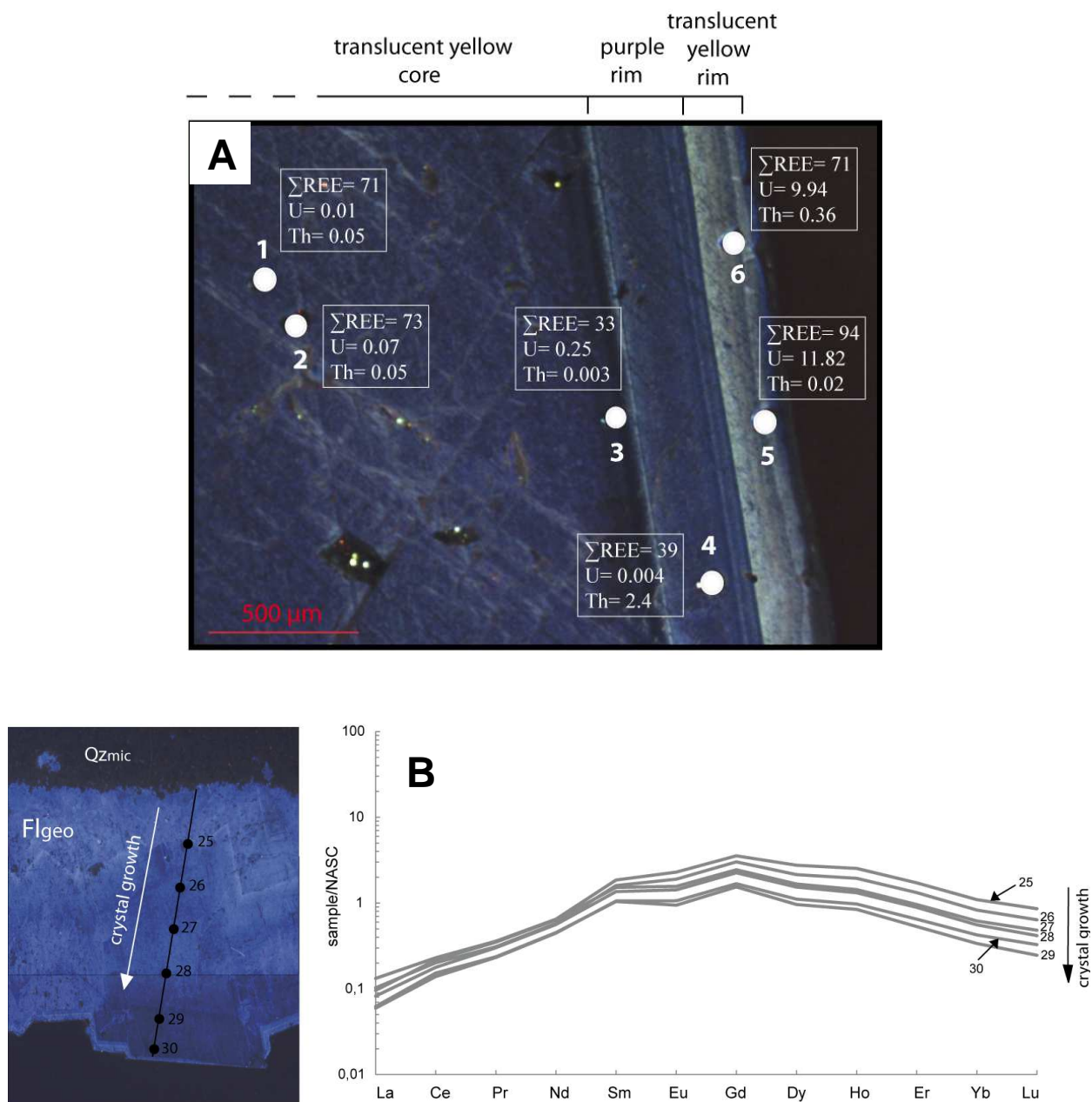


Figure 7: Analyses by LA-ICPMS in the geodic fluorite crystals. (A) LA-ICPMS analyses in the translucent core, purple and yellow rims (PP12 sample); (B) laser transect in the white geodic fluorite (PP5c sample). The laser spot are symbolized by the black (25 to 30) and white circles (1 to 6) on the cathodoluminescence image of geodic fluorite samples.

4.3 Radiogenic isotope data

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios range from 0.711909 ± 0.000006 (Courcelles-Frémy) to 0.715214 ± 0.000006 (Pierre-Perthuis) for the stratabound fluorite deposits (Table 4). For the Voltennes vein fluorite deposit, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vary from 0.711057 ± 0.000006 (purple) to 0.713852 ± 0.000008 (white). The $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ratios are very low in all fluorite samples (<0.02 , Table 4).

The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios vary from 0.512313 ± 0.000005 (Pierre-Perthuis) to 0.512560 ± 0.000008 (Marigny-sur-Yonne; Table 4) for all stratabound fluorite deposits. The ϵNd (0) vary from -1.6 (Marigny-sur-Yonne) to -6.4 (Pierre-Perthuis; Table 4). For the Voltennes vein fluorite deposit, the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios range from 0.2097 (purple fluorite) to 0.3648 (white fluorite) and the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios vary from 0.512364 ± 0.000004 (purple fluorite) to 0.512444 ± 0.000004 (white fluorite; Table 4). The ϵNd (0) vary from -3.8 (white fluorite) to -5.4 (purple fluorite).

The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagram for the fluorite samples displays variations in initial Sr and Nd isotopic compositions between the different fluorite deposits but also between different fluorite crystals from different stages or within a single stage (Fig. 8). Apart from Pierre-Perthuis and Courcelles- Frémoy where initial Nd are similar, the initial Nd for different geodic fluorite from Marigny-sur-Yonne displays large variations (and to a lesser extent for Antully). There is a decoupling with the Sr isotopes, which show opposite variations to the Nd isotopes. There are large variations of Sr isotopes in geodic fluorite from Pierre-Perthuis, which encompass the whole range of Sr isotopes in all deposits, although their Nd isotopic compositions are homogeneous. Similarly, geodic fluorite with heterogeneous initial Nd isotopic compositions such as Marigny-sur-Yonne shows homogeneous initial Sr isotopes and this is the case for most crystals analyzed in this study (Courcelles-Frémy, Antully and the first purple/green fluorite stage of Voltennes). Fluorite from different stages at Voltennes also shows heterogeneous isotopic compositions. The early purple-green fluorite stage displays less radiogenic Sr isotopes (0.711057 and 0.711080) than the later white translucent fluorite (0.713852) and all three samples have heterogeneous Nd isotopes.

Lead isotope data on five galena samples are presented in Table 5. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios range from 18.71 (Maine) to 19.09 (Domecy-sur-Cure), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios from 15.69 (Chitry-les-Mines, Juillenay) to 15.72 (Marigny-sur-Yonne) for and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios from 38.80 (Chitry-les-Mines) to 39.03 (Maine).

Deposit	Sample	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ (m)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ (m)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}(i)$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(i)$	$\epsilon\text{Nd}(T) T=130\text{Ma}$	$\epsilon\text{Nd}(0)$
Pierre-Perthuis	PP4	0,712927	0,000009	0,0160	0,512326	0,000007	0,512052	0,712897	-8,2	-6,1
Pierre-Perthuis	PP5	0,713392	0,000009	0,0121	0,512313	0,000005	0,512049	0,713370	-8,3	-6,4
Pierre-Perthuis	RP3 A	0,711964	0,000009	0,0029	0,512425	0,000006	0,512057	0,711959	-8,1	-4,2
Pierre-Perthuis	RP3 B	0,711989	0,000009	0,0102	0,512429	0,000006	0,512058	0,711970	-8,1	-4,1
Pierre-Perthuis	PP13	0,714057	0,000009	0,0077	0,512342	0,000007	0,512057	0,714043	-8,1	-5,8
Pierre-Perthuis	PP15	0,715214	0,000006	0,0054	0,512518	0,000010	0,512050	0,715204	-8,3	-2,4
Pierre-Perthuis	PP16	0,711519	0,000006	0,0043	0,512433	0,000005	0,512102	0,711511	-7,2	-4,0
Marigny-sur-Yonne	LH164	0,712458	0,000009	0,0028	0,512367	0,000009	0,512082	0,712453	-7,6	-5,3
Marigny-sur-Yonne	LH164a	0,712365	0,000008	0,0043	0,512371	0,000008	0,512083	0,712357	-7,6	-5,2
Marigny-sur-Yonne	TOYOTJ	0,712179	0,000007	0,0054	0,512441	0,000004	0,512135	0,712169	-6,6	-3,9
Marigny-sur-Yonne	TOYOTB	0,712466	0,000007	0,0042	0,512560	0,000008	0,512212	0,712458	-5,1	-1,6
Domecy-sur-Cure	1515	0,713441	0,000010	0,0047	0,512393	0,000008	0,512089	0,713432	-7,5	-4,8
Antully	LM6b	0,712428	0,000006	0,0196	0,512413	0,000007	0,512149	0,712392	-6,4	-4,4
Antully	LM6b' A	0,712299	0,000010	0,0207	0,512433	0,000007	0,512171	0,712261	-5,9	-4,0
Antully	LM6b' B	0,712332	0,000009	0,0217	0,512424	0,000005	0,512158	0,712292	-6,1	-4,2
Antully	LM6	0,712640	0,000011	0,0884	0,512460	0,000006	0,512196	0,712477	-5,4	-3,5
Courcelles-Frémy	MN17	0,712058	0,000007	0,0051	0,512370	0,000006	0,512080	0,712049	-7,5	-5,3
Courcelles-Frémy	MN25	0,711909	0,000006	0,0100	0,512412	0,000005	0,512094	0,711891	-7,4	-4,4
Voltennes	VI	0,711057	0,000006	0,0022	0,512364	0,000004	0,512186	0,711053	-5,6	-5,4
Voltennes	Vt	0,711080	0,000008	0,0088	0,512396	0,000004	0,512216	0,711092	-5,0	-4,8
Voltennes	b	0,713852	0,000008	0,0061	0,512444	0,000004	0,512134	0,713841	-6,6	-3,8

Table 4: Sr and Nd isotopic data for fluorite samples from stratabound and vein deposits. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios are used from Chap. 2.

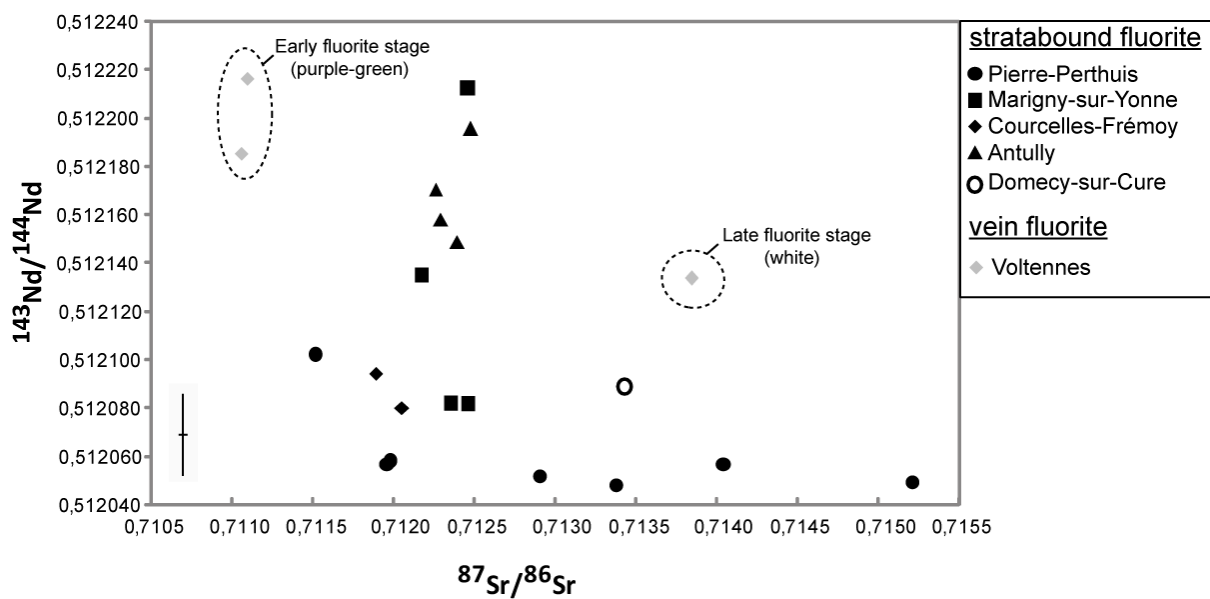


Figure 8: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for the fluorite crystals from stratabound and vein fluorite deposits. The cross in lower left part of the diagram corresponds to the reproducibility of the NBS 987 and LaJolla standards.

Deposit	Sample	Mineral	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ (m) %	$\delta^{34}\text{S}$ ‰ vs V-CDT	error ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ vs V-SMOW	error ‰
Marigny-sur-Yonne	LH402	galena	19,07	15,72	38,93	< 0,01	-10,9	0,1	×	×
Juillenay	LH620	galena	19,07	15,69	38,92	< 0,01	-24,1	0,3	×	×
Maine	LH943	galena	18,71	15,70	39,03	< 0,01	-5,4	0,2	×	×
Domecy-sur-Cure	1515	galena	19,09	15,71	38,86	< 0,01	-17,9	0,3	×	×
Chitry-les-Mines	S49	galena	18,81	15,69	38,80	< 0,01	-38,5	0,3	×	×
Chitry-les-Mines	S49	pyrite	×	×	×	×	19,0	0,3	×	×
Courcelles-Fré moy	CF1	baryte	×	×	×	×	18,5	±1	6,5	±1
Courcelles-Fré moy	MN25-brt	baryte	×	×	×	×	18,4	±1	8,2	±1
Pierre-Perthuis	PP12-brt	baryte	×	×	×	×	18,3	±1	8,2	±1
Pierre-Perthuis	PP16-brt	baryte	×	×	×	×	17,5	±1	7,8	±1
Antully	AN	baryte	×	×	×	×	17,0	±1	12,6	±1

Table 5: Lead isotopes on galena samples, sulfur isotopic data for galena, pyrite and barite samples from stratabound deposits and showings. The $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) data have been performed for barite samples.

4.4 Stable isotope data

The $\delta^{34}\text{S}$ of galenas displays a large range of compositions, from -38.5 ‰ (Chitry-les-Mines) to -5.4 ‰ (Maine) for the early sulfide stage (Table 5). The only pyrite analyzed from the Chitry-les-Mines showing has a $\delta^{34}\text{S}$ of 19 ‰ (Table 5). The $\delta^{34}\text{S}$ of the five large pink barites (Brtp) is rather homogeneous and varies from 17 ‰ (Antully) to 18.5 ‰ (Courcelles-Fré moy).

Fifty-six $\delta^{18}\text{O}$ analyses have been performed on six quartz stages (Table 6) including the microcrystalline quartz (Qz_{mic}), the microquartz (Qz_{mqz}), the fringe of quartz (Qz_f), the quartz overgrowth (Qz_{ov}), the spherulitic quartz (Qz_{sph}) and the granular quartz (Qz_{gra}) for three stratabound fluorite deposits (Pierre-Perthuis, Courcelles-Fré moy and Antully). At Pierre-Perthuis, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ varies from 17.8 ‰ to 19.8 ‰ for the microcrystalline quartz stage (Fig. 9A, B) and ranges from 15.3 ‰ to 18 ‰ for the fringe of quartz stage (Fig. 9A, B, C), and from 16.3 ‰ to 21.1 ‰ for the granular quartz stage (Fig. 9C). At Courcelles-Fré moy, the $\delta^{18}\text{O}$ ranges from 19.2 ‰ and 20.2 ‰ for the microcrystalline quartz (Fig. 9D), and ranges from 18.4 ‰ to 19.5 ‰ for the fringe of quartz. The distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in the granular quartz stage shows a large variability from the core (15.6 to 15.7 ‰) to rims (16.9 to 17.8 ‰, Fig. 9E). At Antully, the first quartz stage is microquartz (Qz_{mqz}) with two $\delta^{18}\text{O}$ values at 20.7 ‰ and 21 ‰ (Fig. 9F), followed by the quartz overgrowth with $\delta^{18}\text{O}$ ranges from 21.1 ‰ to 22.9 ‰ (Fig. 9F). The spherulitic quartz stage displays $\delta^{18}\text{O}$ that varies from 20.8 to 24.1 ‰ (Fig. 9G). The $\delta^{18}\text{O}$ distribution along the growth of spherulitic quartz is variable from the core (22.4 ‰) to rim (23 to 24.3 ‰), contrary to the homogeneous $\delta^{18}\text{O}$ data of microcrystalline quartz. Microcrystalline quartz stage is characterized by $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from 22.3 ‰ to 22.8 ‰ (Fig. 9G). The $\delta^{18}\text{O}$ values in quartz from the sandstone-hosted deposit are commonly higher than for the carbonate-hosted deposits (Fig. 10). In the latest barite stage (Brtp), the $\delta^{18}\text{O}$ ranges from 6.5 ‰ to 8.2 ‰ for Courcelles-Fré moy and Pierre-Perthuis. For Antully, the $\delta^{18}\text{O}$ of barite is higher (12.6 ‰) than the $\delta^{18}\text{O}$ of barite in carbonate-hosted deposits (Table 5).

		Quartz stages	Deposit	$\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW
Carbonate-hosted deposit	Early stage	Microcrystalline quartz	Pierre-Perthuis	17.8
		Microcrystalline quartz	Pierre-Perthuis	19.1
		Microcrystalline quartz	Pierre-Perthuis	19.4
		Microcrystalline quartz	Pierre-Perthuis	19.7
		Microcrystalline quartz	Pierre-Perthuis	19.8
		Microcrystalline quartz	Courcelles-Frémoy	19.2
		Microcrystalline quartz	Courcelles-Frémoy	20.2
		Fringe of prismatic quartz	Pierre-Perthuis	15.3
		Fringe of prismatic quartz	Pierre-Perthuis	16.2
		Fringe of prismatic quartz	Pierre-Perthuis	16.7
		Fringe of prismatic quartz	Pierre-Perthuis	17.5
		Fringe of prismatic quartz	Pierre-Perthuis	17.6
		Fringe of prismatic quartz	Pierre-Perthuis	17.7
		Fringe of prismatic quartz	Pierre-Perthuis	17.8
		Fringe of prismatic quartz	Pierre-Perthuis	18
		Fringe of prismatic quartz	Courcelles-Frémoy	18.4
	Late stage	Fringe of prismatic quartz	Courcelles-Frémoy	18.8
		Fringe of prismatic quartz	Courcelles-Frémoy	19.2
		Fringe of prismatic quartz	Courcelles-Frémoy	19.5
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	16.3
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	16.4
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	16.7
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	16.8
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	16.9
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	16.9
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	17
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	17
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	17.3
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	17.3
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	17.5
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	18
		Granular quartz	Pierre-Perthuis	21.1
Siliciclastic-hosted deposit	Early stage	Granular quartz	Courcelles-Frémoy	15.6
		Granular quartz	Courcelles-Frémoy	15.7
		Granular quartz	Courcelles-Frémoy	16.6
		Granular quartz	Courcelles-Frémoy	16.9
		Granular quartz	Courcelles-Frémoy	17.8
		Granular quartz	Courcelles-Frémoy	20.7
	Late stage	Micro-quartz	Antully	20.7
		Micro-quartz	Antully	21
		Overgrowth of quartz	Antully	21.1
		Overgrowth of quartz	Antully	21.1
		Overgrowth of quartz	Antully	21.2
		Overgrowth of quartz	Antully	22.1
		Overgrowth of quartz	Antully	22.9
		Spherulitic quartz	Antully	20.8
		Spherulitic quartz	Antully	22.4
		Spherulitic quartz	Antully	23
		Spherulitic quartz	Antully	23.3
		Spherulitic quartz	Antully	23.9
		Spherulitic quartz	Antully	24.1
		Microcrystalline quartz	Antully	22.3
		Microcrystalline quartz	Antully	22.3
		Microcrystalline quartz	Antully	22.5
		Microcrystalline quartz	Antully	22.6
		Microcrystalline quartz	Antully	22.8
		Microcrystalline quartz	Antully	22.8

Table 6: Oxygen isotopic compositions of quartz stages in the stratabound deposits

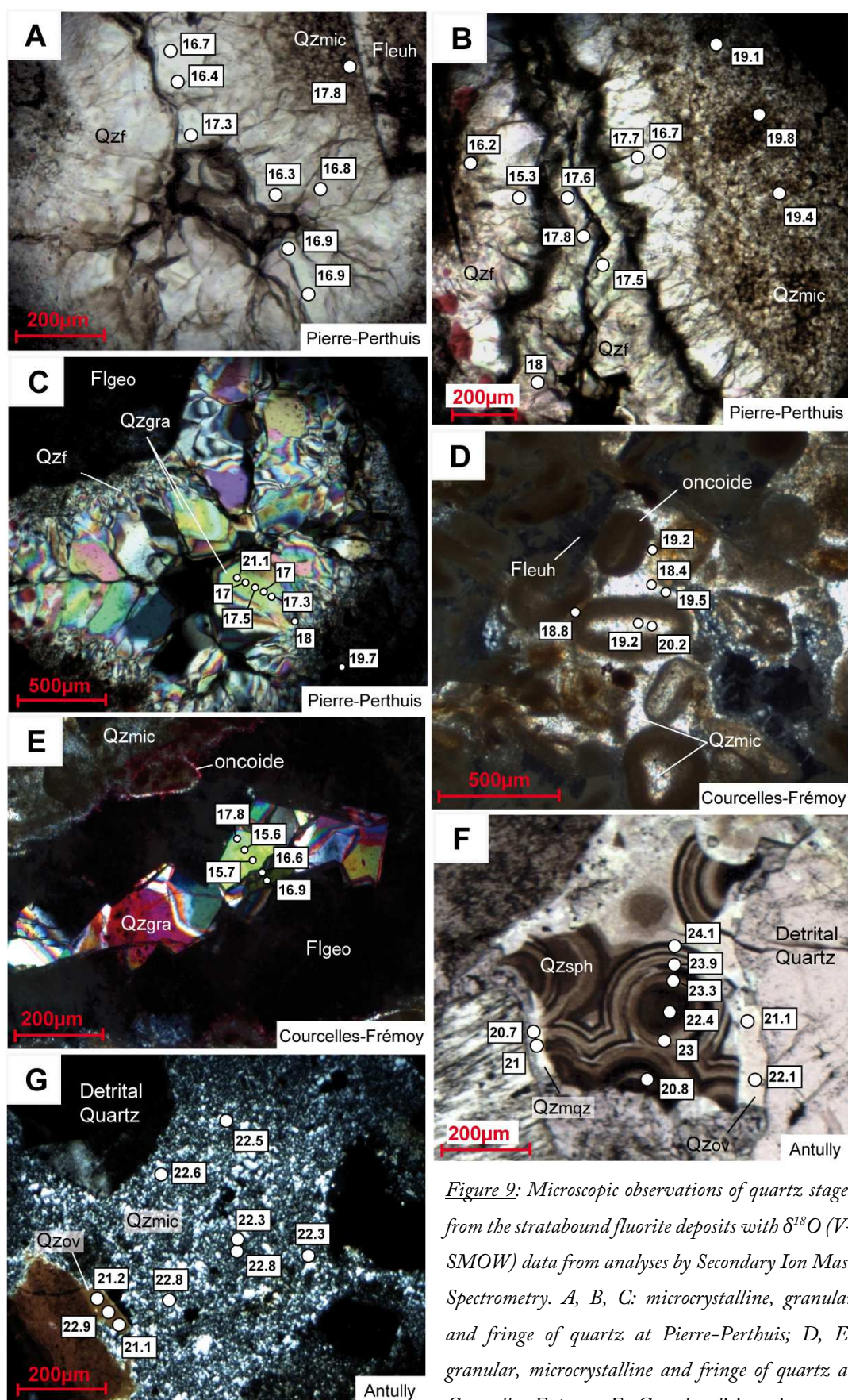


Figure 9: Microscopic observations of quartz stages from the stratabound fluorite deposits with $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) data from analyses by Secondary Ion Mass Spectrometry. A, B, C: microcrystalline, granular and fringe of quartz at Pierre-Perthuis; D, E: granular, microcrystalline and fringe of quartz at Courcelles-Frémy; F, G: spherulitic, micro- and microcrystalline quartz at Antully.

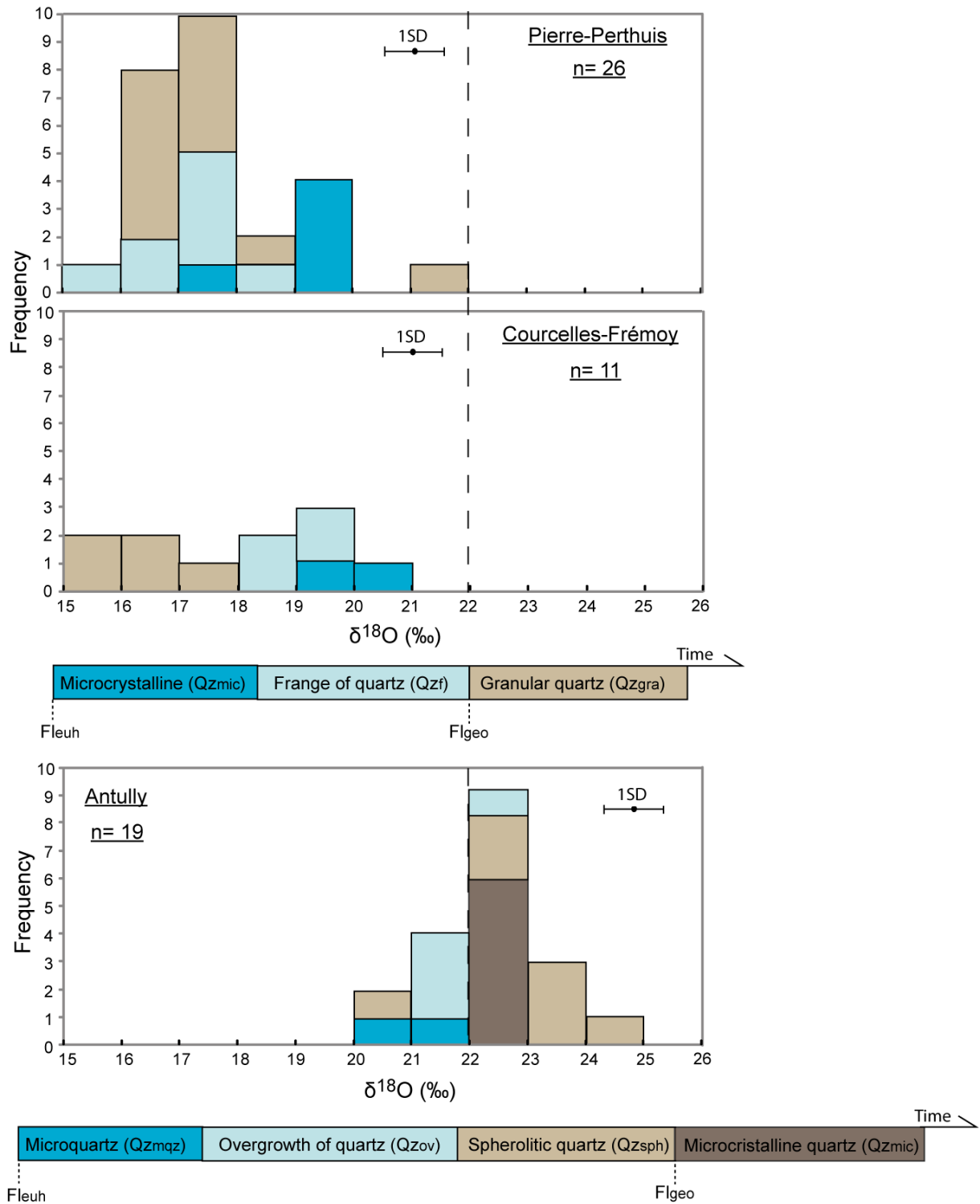


Figure 10: Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) in quartz stages from Pierre-Perthuis, Courcelles-Frémy and Antully deposits

5. Discussion

5.1 The nature of fluids

In order to estimate the possible parent fluid composition from the $\delta^{18}\text{O}$ values, we need to assess the thermal evolution of the unconformity between the crystalline basement and the lower part of the sedimentary Paris Basin in Burgundy. Considering an Early Cretaceous age for the mineralizing event, the lower temperature corresponds to the host-rock temperature during the Early Cretaceous. The thermal reconstruction of the south-eastern part of the Paris Basin, and more precisely in the Pierre-Perthuis area, inferred from organic matter, clay indicators (Uriarte, 1997) and fission tracks (Barbarand et al., 2013), indicates that the host-rock temperature was about 60-65°C (Uriarte, 1997). The maximum temperature is estimated from fluid-inclusion analyses of geodic fluorite crystals, which suggest that fluid was hotter than the host-rocks (80-100°C, Gigoux et al., 2015). Only one phase fluid inclusions are found in quartz, suggesting crystallization at lower temperature (< 100°C). Temperatures were calculated using the equation given by Zheng (1993).

At temperature lower than 80°C, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ of mineralizing fluids is lower than - 10‰, which is not consistent with a potential Early Cretaceous meteoric water for a paleolatitude of 35° (Thierry and Barrier, 2000). The temperature range during the mineralizing event being constrained (80–100 °C), the pore fluid compositions of the quartz cements, whose $\delta^{18}\text{O}$ vary between 15‰ and 22‰ V-SMOW for Pierre-Perthuis and Courcelles-Frémy deposits, range from - 9‰ to 0‰ V-SMOW (Fig. 11A). The oxygen isotope compositions of quartz in carbonate-hosted deposits suggest that the different quartz stages formed from a fluid depleted in ^{18}O and such a fluid likely originates from a meteoric source.

In detail, the first microcrystalline quartz at Pierre Perthuis and Courcelles-Fremoy have $\delta^{18}\text{O}$ ranging from 17‰ to 21‰ V-SMOW, suggesting a meteoric composition ranging from -7‰ to -1‰ V-SMOW (Fig. 11A). The parent fluid of the fringe of quartz ranges from -9‰ to -2‰ V-SMOW at

Pierre-Perthuis and from -6‰ to -2‰ V-SMOW at Courcelles-Frémoy, suggesting meteoric water (Fig. 11A). Granular quartz ranges mainly from 16‰ to 18‰ V-SMOW at Pierre-Perthuis, suggesting meteoric water ranging from -8‰ to -3‰ V-SMOW (Fig. 11A). Granular quartz at Courcelles-Frémoy, ranging from 15‰ to 18‰ at Courcelles-Frémoy suggests meteoric water with $\delta^{18}\text{O}$ ranging from -9‰ to -3‰ V-SMOW (Fig. 11A).

The pore fluid compositions of the quartz cements for Antully deposit ($\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} = 20\text{‰}$ to 25‰ V-SMOW), range from -4‰ to +4‰ V-SMOW. The mineralizing fluids responsible for quartz precipitation at Antully display higher $\delta^{18}\text{O}$ values than for the Pierre-Perthuis and Courcelles-Frémoy deposits. In sandstones such as at Antully, the ^{18}O enrichment in fluids compared to the other deposits could result from meteoric water-rock interactions during fluid migration. Meteoric waters could have interacted with feldspars present in sandstones, as documented in the Paris Basin by Demars (1994), or even meteoric water-rock interactions with the basement. The oxygen isotopic composition of sandstones from Triassic units in $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values for porewater of calcite cement range from -2 to 0 ‰, calculated from the $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ of calcite cement in the Paris Basin (at 85-115°C, Spötl et al., 1993; El-ghali et al., 2009). Before the formation of fluorite cement and silicification at Antully, the sandstone was composed of calcite cement (Gigoux et al., 2015) that was totally dissolved and replaced by fluorite and quartz, which can increase the ^{18}O in fluids. However, we cannot exclude lower temperatures (<65°) for the thermal reconstruction at Antully, different from the thermal history of Pierre-Perthuis that induce a decrease of $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values of fluid.

At the scale of a single deposit, the highest $\delta^{18}\text{O}$ values are observed for the first microcrystalline quartz stage compared to lower $\delta^{18}\text{O}$ values for the late quartz stages at Pierre-Perthuis and Courcelles-Frémoy. This could suggest a slight evolution of the $\delta^{18}\text{O}$ of fluids through the time during quartz formation due to geochemical change, mixing of fluids from differing sources or a change of temperature. The fluid responsible of the major microcrystalline quartz stage had ^{18}O enriched than the later quartz stages. Oxygen isotope ratios also change also significantly during the growth of quartz as

shown the granular quartz data at Pierre-Perthuis, with a heavier oxygen isotopic composition at the end of growth (18 to 21 ‰ for an individual grain).

This study shows that heterogeneities in $\delta^{18}\text{O}$ exist at small scale during the growth of single quartz crystals (especially for the granular and fringe quartz stages) but also at the scale of the whole paragenetic sequence for a given stratabound deposit. It suggests that fluids from which crystallized quartz associated to fluorites were heterogeneous with respect to their O isotopes. A part of these variations may be related to variation in temperature at which the different quartz stages crystallized but we currently do not have microthermometric constraints on the different quartz stages.

For barite, the microthermometric study (Gigoux et al., 2015) indicates temperature range from 90°C to 150°C. With this temperature range, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ of fluids oscillates between -10 ‰ to +2 ‰ V-SMOW (Fig. 11B, Zheng, 1999). Barites at Pierre Perthuis have $\delta^{18}\text{O}$ of about 8‰ V-SMOW, suggesting a meteoric composition ranging from -8‰ to -3‰ V-SMOW according to the temperature range (90-150°C; Fig. 11B, Zheng, 1999). The pore fluid compositions of barite cements at Courcelles-Frémy, whose $\delta^{18}\text{O}$ values are 6.5‰ and 8.2‰ V-SMOW, range from -10‰ to -3‰ V-SMOW (Fig. 11B), suggesting a meteoric water. At Antully, the temperature for barite formation was not constrained by a microthermometric study but we consider the same range of temperatures than for the carbonate-hosted deposits. At temperatures > 120°C, the $\delta^{18}\text{O}$ of fluids in equilibrium with barite is positive at Antully (up to +2 ‰). Barite $\delta^{18}\text{O}$ of about 12‰ V-SMOW at Antully suggests water ranging from -4 ‰ to +2 ‰ V-SMOW (Fig. 11B). As the $\delta^{18}\text{O}$ data in quartz, $\delta^{18}\text{O}$ in barite crystals indicates a possible meteoric water-rock interaction associated to leaching of feldspars in sandstones.

The oxygen isotope compositions of quartz and barite in stratabound fluorite deposits from Burgundy show a meteoric origin for mineralizing fluids. During the interaction with feldspath and calcite in the sandstone-hosted fluorite deposit (Antully), the isotopic composition of fluids is shifted to higher $\delta^{18}\text{O}$ values. In the carbonate-hosted deposits (Pierre-Perthuis and Courcelles-Frémy), the

meteoric fluid responsible for the first quartz stages is enriched in ^{18}O over the later quartz stages, suggesting a slight evolution of the $\delta^{18}\text{O}$ of fluids during the formation of quartz stages. In the sandstone-hosted deposit, the opposite trend is observed with an enrichment in ^{18}O for the first quartz stages compared to the late quartz stages.

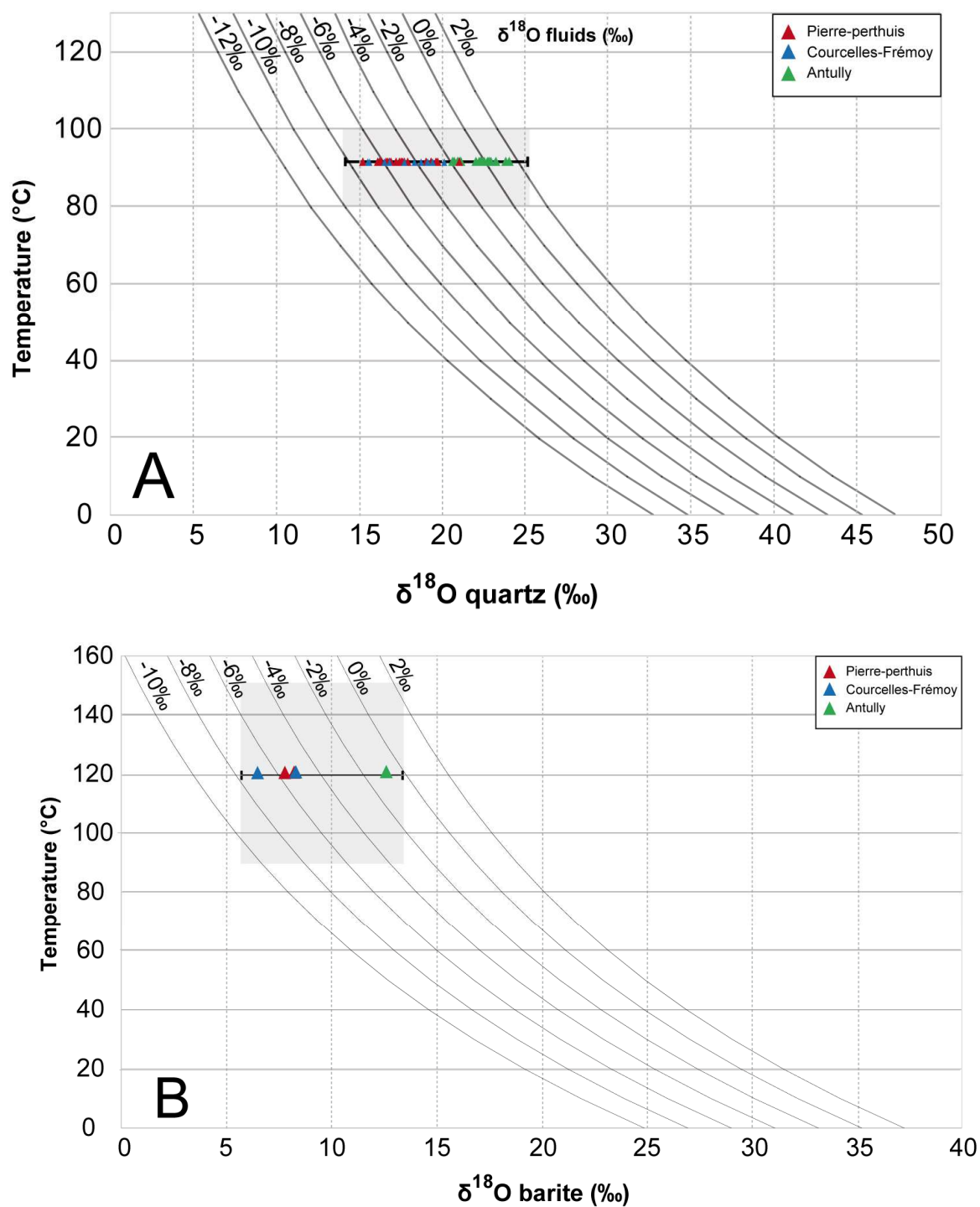


Figure 11: (A) Diagram temperature (°C) vs. $\delta^{18}\text{O}$ of quartz (V-SMOW). The curves corresponding to the $\delta^{18}\text{O}$ of fluids are reconstructed with the fractionation equation of quartz (Zheng, 1993); (B) Diagram temperature (°C) vs. $\delta^{18}\text{O}$ of barite (V-SMOW). The curves corresponding to the $\delta^{18}\text{O}$ of fluids are reconstructed with the fractionation equation of barite (Zheng, 1999)

5.2 Geochemical fingerprints of the stratabound fluorite deposits

5.2.1 Constraints from trace elements in fluorite

All the fluorite stages in all deposits (Pierre-Perthuis, Courcelles-Fré moy, Marigny-sur-Yonne and Antully, Fig. 5) display a bell-shaped REE pattern with enrichments in MREE compared to LREE and HREE. This signature appears to be unique to the stratabound fluorite deposits spatially related to the unconformity in the Burgundy region. These REE patterns are very different from the REE patterns of marine limestones or seawater since they do not display significant anomalies in Ce and/or a relative enrichment in HREE compared to LREE (De baar et al., 1985).

Trace elements accommodation in fluorite crystal, especially REE^{3+} , can occur by substitution of Ca^{2+} by REE into fluorite because of the similarity in ionic radius between REE^{3+} and Ca^{2+} . According to Möller et al. (1998), it could be of the form $2 \text{Ca}^{2+} = \text{REE}^{3+} + \text{Na}^+$, $3 \text{Ca}^{2+} = 2 \text{REE}^{3+} + \text{Ca}^{2+} = \text{REE}^{3+} + \text{F}$. The good correlation between Na and REE contents in the measured fluorite (Fig. 12), especially for MREE or HREE, seems to support the fact that substitution occurs according to $2 \text{Ca}^{2+} = \text{REE}^{3+} + \text{Na}^+$. Van Hinsberg et al. (2010) shows that trace element partition coefficients for fluorite-fluid experiments conducted in Cl^- , NO_3^- and SO_4 dominated aqueous solutions (at 60°C) slightly differ according to the nature of mineralizing fluids. Although the partition coefficient are very similar, small differences indicates that the geochemical fingerprint of fluorite does not necessarily correspond exactly to the geochemical signature of the mineralizing fluid and partition coefficients are higher if Cl^- -rich fluids are involved. These conclusions contrast to the study of Marchand et al., (1976) who suggested that the geochemical fingerprint of fluorite crystals represent that of the parental fluid from which the fluorite crystallized (no REE fractionation during crystallization). Some studies have also highlighted that the MREE, Y and HREE are preferentially retained over the LREE in a F-rich fluid by forming Y or REE-fluoro or carbonate complexes (Wood, 1990; Haas et al., 1995; Bau and Dulski, 1995). For instance, Bau and Dulski (1995) mentioned that Y and Lu have the highest stability in forming YF_3 or

LuF_3 complexes in F-rich hydrothermal fluids, followed by HoF_3 or GdF_3 complexes and that the stability LREE- F_3 is much lower. In this study, we assume that the environment in which precipitated the crystals is at equilibrium as in many studies (Bau and Dulski, 1995, Dill et al., 2011).

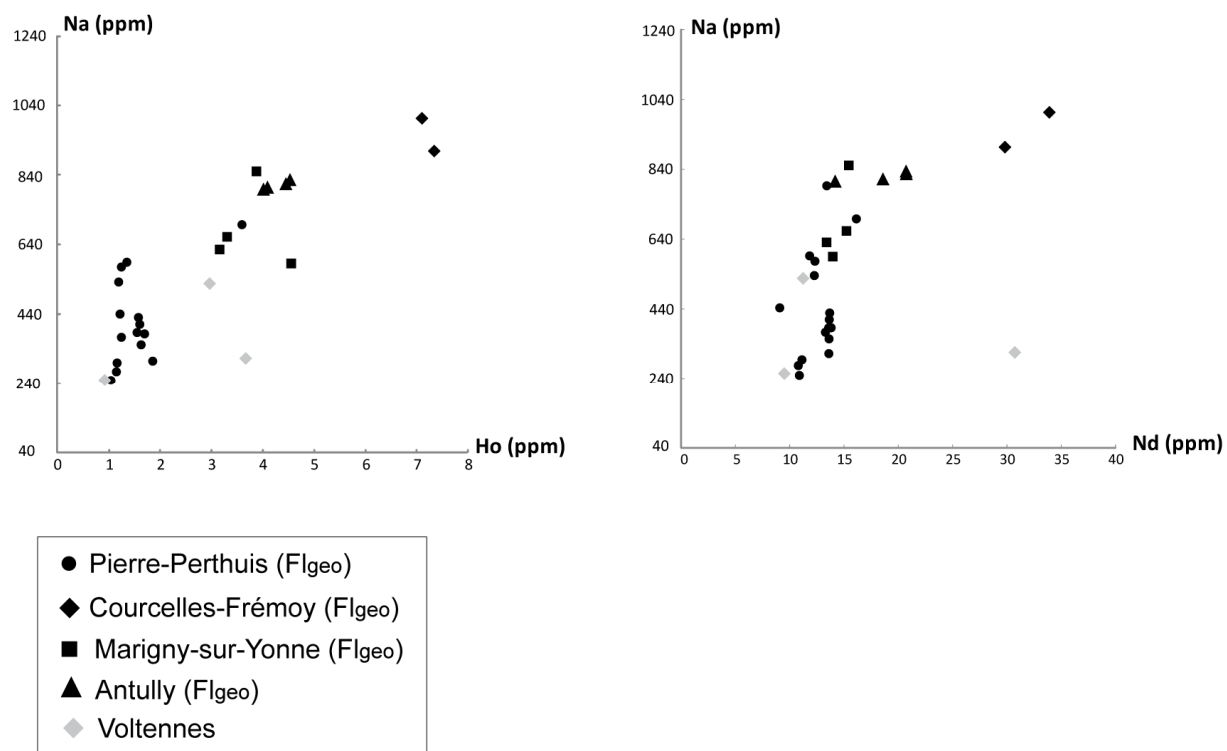


Figure 12: Sodium vs. REE (Ho and Nd) distribution in fluorite samples from stratabound and vein deposits.

In the previous section, it was shown that the $\delta^{18}\text{O}$ of quartz and barite associated with fluorite in three deposits strongly supports a meteoric origin for waters and that some of the variation in oxygen isotope compositions may reflect fluid-rock reactions with sedimentary units such as in the sandstone-hosted deposit of Antully during percolation. The possible sources according to the trace element concentrations in fluorite are discussed below. There are a number of complicated processes that may alter the original trace element composition of the fluid since it left its “source”. With regards to trace elements, the following processes can be important in the producing bell-shaped REE patterns observed in fluorite ; 1) the fluid has a trace element pattern that reflects the composition of its source(s), 2) the fluid may have suffered from fluid/rock interaction during transport which may have modified its original composition, or 3) fractionation of REE-bearing minerals which grew before and/or during the fluorite crystallization and modified the trace element contents of the original fluid.

1) We first discuss the hypothesis in which the fluid did not interact with rocks since it left its “source” and that no mineral crystallized in order to create REE fractionation, therefore the initial trace element composition of the fluid may be represented by that of altered minerals or bulk rocks from the basement or the sedimentary cover. In this case, the altered minerals or rocks must have a bell-shaped REE pattern. Some studies have reported uranium oxides in unconformity-related deposits (Pagel et al., 1987; Fryer and Taylor, 1987; Mercadier et al., 2011; Eglinger et al., 2013) and a variety of secondary minerals occurring within carbonate rocks that are enriched in MREE over HREE. The trace element composition of the fluid may also be inherited from preferential dissolution of minerals from basement rocks.

In figure 13, the (Gd/Lu) ratio is used to compare MREE/HREE fractionation of granitic minerals and other possible sources (according to the study of Aubert et al., 2001), hence, this ratio provides a proxy for the trace element source. The use of trace element contents in minerals from Aubert et al.

(2001) is justified since the bulk granite composition from Aubert et al. (2001) is in the range of those measured in this study (Supplementary data 2). We observe that mixing of fluids involving dissolution of granitic minerals can produce most of the range in (Gd/Lu) found in fluorite from stratabound and vein deposits. In all deposits except Pierre-Perthuis, the (Gd/Lu) in fluorite is rather low and homogeneous and encompasses the range in measured granites, possibly indicating the (Gd/Lu) in fluorite may be representative of bulk granite alteration. In Marigny sur Yonne and Voltennes, the higher (Gd/Lu) compared to Courcelles-Fré moy and Antully could indicate preferential contribution of feldspar (plagioclase and orthose), biotite or even apatite in small amounts. Finally, it is striking that all granitic minerals have higher La contents (and LREE in general) than fluorite and thus granitic minerals only cannot be a source for MREE to LREE fractionations in fluorite. The accessory minerals in granitic rocks are the major LREE and HREE-bearing minerals, such as allanite and monazite for LREE, and xenotime for HREE. In fact, REE mass balance calculations show for syenite host-rock that at least 70% of the LREE are contained in allanite (Braun et al., 1993). If most granitic major and accessory minerals may be good candidates for the observed MREE to HREE fractionations and contents in fluorite, the depletion in MREE to LREE in fluorite is not consistent with the signature of “leached” minerals from the basement (Fig. 13).

The (Gd/Lu) ratios in fluorite from stratabound deposits in Burgundy display a great variation and range from low values of 16 at Courcelles-Fré moy to high values up to 93 at Pierre-Perthuis. Such a variation may suggest that the source of fluids which formed the different stratabound fluorite deposits found their origin in different rock types, possibly sedimentary or basement rocks, or that the amount of minerals partially dissolved during fluid-rock reaction differ at different deposits. The fluorite deposits with the lowest (Gd/Lu) are either compatible with an origin from a regional granitic basement source or with a sedimentary origin (Fig. 13), especially for Courcelles-Fré moy and Antully deposits. However, the stratabound fluorite deposit from Pierre-Perthuis displays much higher (Gd/Lu) ratios than that of

the Triassic sedimentary cover. Fluorite from Pierre-Perthuis have (Gd/Lu) ratios that are in the range of those of the granitic basement situated just below the stratabound deposit and even frequently display much higher values. Such high (Gd/Lu) values are compatible with the preferential dissolution of accessory minerals with high (Gd/Lu) values such as apatite (Fig. 13) or xenotime. Some of the LA-ICPMS analyses of fluorite from Pierre-Perthuis extend to higher values than apatite (up to 155), suggesting the dissolution of other accessory minerals with high contents of MREE over HREE were involved in the trace element composition of the fluid.

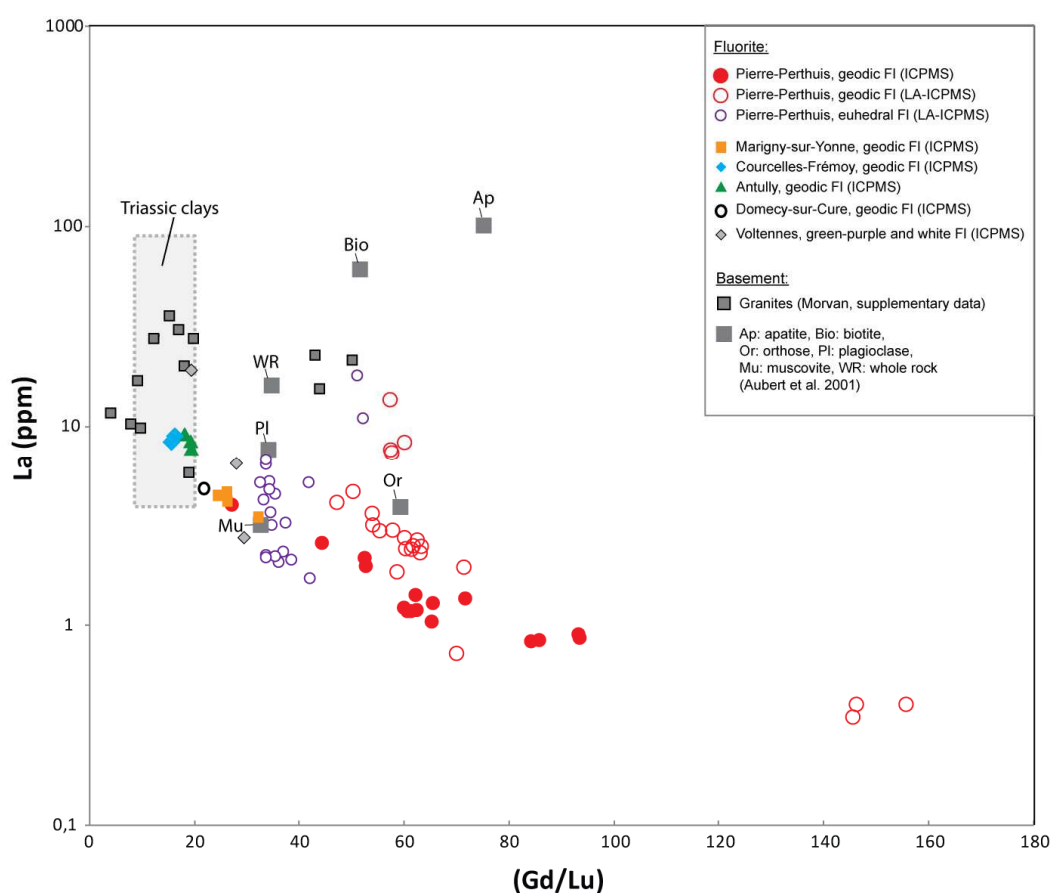


Figure 13: *La vs. Gd/Lu diagram of fluorite compared to 1) granitic rocks from the Morvan Massif and 2) major minerals of granitic rock after Aubert et al. 2001. The ICPMS and LA-ICPMS analyses of different fluorite stages (geodic and euhedral) from Pierre-Perthuis are indicated in the diagram by purple and red circles.*

The SEM study of basement samples revealed that biotite is very frequently altered into chlorite, together with feldspars (plagioclase, alkali feldspar), allanite and monazite (Fig. 3) but that xenotime and apatite remains unaltered. The F contents of biotite (0.4-1 %) is released during chloritization (up to 70 % of fluorine) and transferred to the fluid (since no secondary F-rich minerals have been identified in the altered granites). The propylitic alteration of granites is probably responsible for the widespread albitisation affecting the granites, gneisses and rhyolites in the Morvan Massif and may be also for a part of chloritization. However another hypothesis is suggested for the origin of the albitization and chloritization processes in the Morvan Massif. The Early Triassic magnetic overprint recorded in the albitized basement rocks has been related to palaeoweathering alterations during the Triassic period (Ricordel et al., 2007, Parcerisa et al., 2010). The origin of albitization and chloritization in the basement from the Morvan Massif remains a subject of debate. In both hypothesis, the chloritization process occurs before the Early Cretaceous period involving the release of fluor before the fluorite mineralizations but it is not consistent with this study. Consequently, we suggest that the chloritization during the propylitic alteration of granitic rocks is minor compared to albitization, with the inability to know the degree of alteration at depth. During the Early Cretaceous, the hydrothermal fluid circulation in the basement rocks will induce the widespread chloritization of biotite and release abundant fluorine contents (Fig. 4B). These reactions also involve the release of potassium, silica, calcium and aluminium (Parcerisa et al., 2010). The alteration of albite in the basement Morvan Massif can also release high contents of sodium and silica. The positive correlation between REE and Na in fluorite (Fig. 12) can be related to the same source between Na and REE in the fluids.

2) The geochemical fingerprint of the mineralizing fluid can also result from multiple fluid/rock interaction processes between the source(s) and fluorite crystallization, which will alter the original trace element concentrations of the original fluid. Multiple fluid/rock interactions will possibly involve

mineral crystallization that will produce trace element fractionations in the original fluid, in the case of this study, it will rather affect LREE or HREE contents since the fluorite display bell-shaped patterns with preferential enrichments in MREE. Fluid-rocks interactions result in the partial or complete dissolution of minerals, which may be of primary or secondary origin in the rocks. Associated to the partial or complete dissolution of minerals by fluids, there is often recrystallization of accessory minerals at very small scale in altered rocks, which will induce trace element redistribution and/or fractionations. For instance, the granitic basement close to the contact with the stratabound fluorite deposits sometimes displays the occurrence of secondary REE-rich fluoro-carbonate in altered biotite (Fig. 3C), suggesting precipitation of LREE-rich phase during or after the alteration of biotite. Since all potential trace element sources discussed above (Fig. 13; sedimentary and basement rocks or minerals) have much more enriched LREE to MREE contents than fluorite (e.g. La/Gd), we concur that the LREE signature in fluorite does not reflect that of the original fluid but likely reflect crystallization of LREE-rich phases, either close to the trace element source, along the pathway before fluorite crystallization or may have even happened during fluorite growth. Nonetheless, we did not find secondary minerals associated to the alteration of primary magmatic minerals in granites that are enriched in HREE. It is also possible that fluid/rock interactions are higher for the geodic fluorite stage than the early fluorite stages or that changes in the redox state, temperature, oxygen fugacity between the beginning and the end of the fluorite mineralization can also affect the trace element signature of fluids since they left their source(s).

3) The precipitation of LREE-rich minerals during the fluorite crystallization could also explain part of the REE fractionations in fluorite crystals. Trinkler et al (2005) suggest that the depletion of the LREE in fluorite-forming fluids can be due to the precipitation of LREE-rich phases prior to the formation of fluorite. Similarly, Bau and Dulski (1995) suggest that the decrease in LREE in a suite of cogenetic fluorite samples may be due to the crystallization of LREE-rich phases in the hydrothermal system (Chelsey et al., 1991), or of the partial loss of a LREE-rich phase during recrystallization of fluorite

which had precipitated earlier within the fluorite at the time of crystallization. This has also been shown by leaching experiment during partial decomposition of fluorite (Dulski, 1994) where stepwise incomplete dissolution of fluorite showed decreasing LREE/Ca ratios whilst MREE or HREE/Ca ratios remained constant. However, in this study, the SEM observation has not revealed the occurrence of cogenetic LREE-rich phases such as bastnaesite in zoned fluorite crystals. This observation favours the crystallization of LREE-rich phases before fluorite crystallization, either during transport of the fluid or close to the source where basement minerals were leached as suggested by the occurrence of REE-bearing fluoro-carbonate in granites below the stratabound deposits.

5.2.2 Constraints from Sr-Nd-Pb radiogenic isotopes

The Sr-Nd isotopic compositions of geodic fluorite indicate that fluids from which crystallized the fluorite were heterogeneous in terms of Nd and Sr isotopes. For the stratabound fluorite deposit of Pierre-Perthuis, the fluid from which crystallized geodic fluorite was homogeneous in terms of Nd isotopes but heterogeneous in Sr isotopes. The opposite can be envisaged for other deposits, where fluids with heterogeneous Nd isotopes but homogeneous Sr isotopes crystallized geodic fluorite.

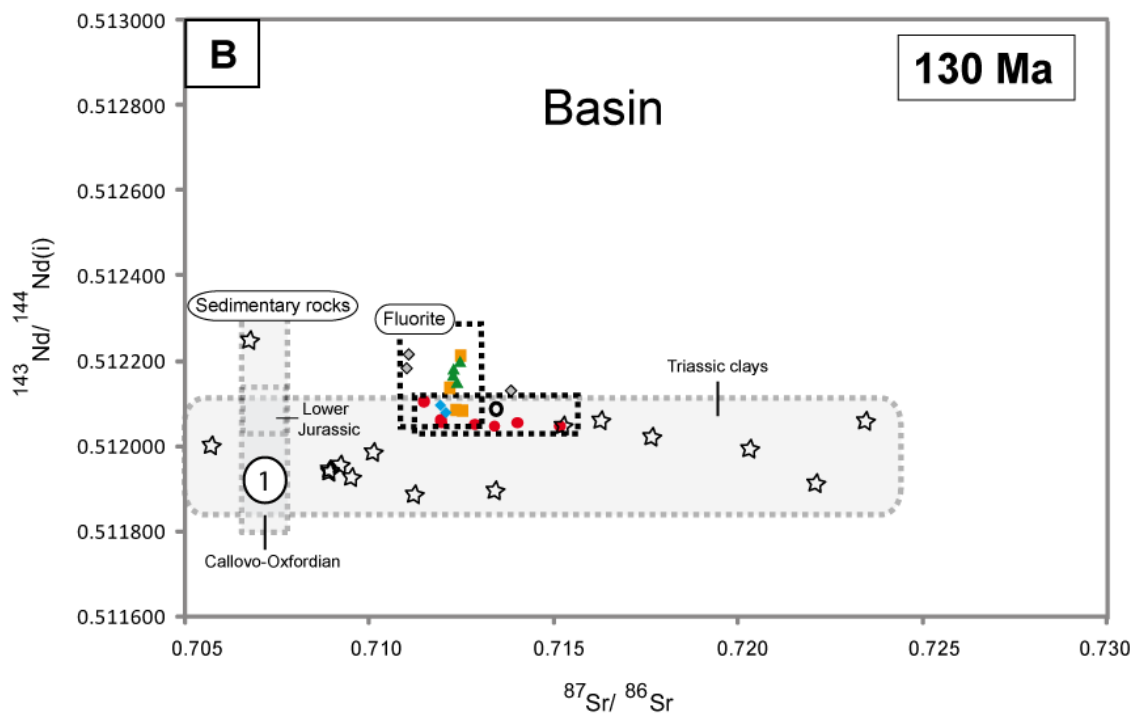
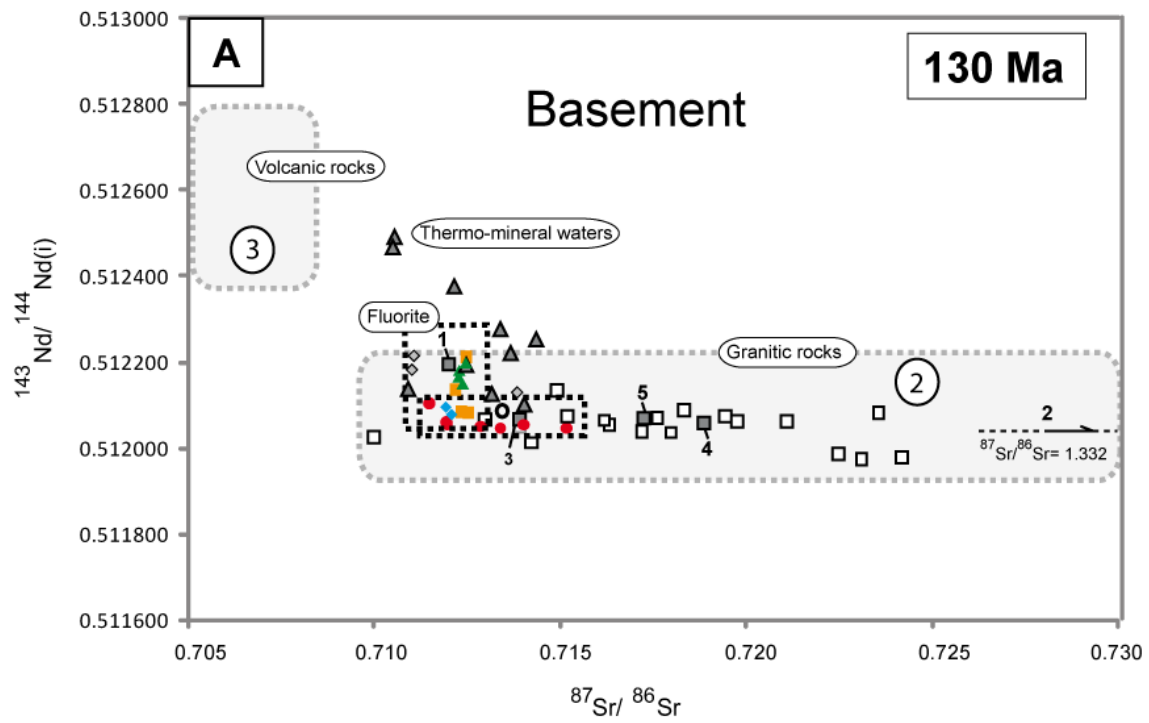
The isotopic compositions of fluorite from stratabound deposits, recalculated at 130 Ma, are compared with Sr-Nd isotopic compositions from the basement rocks (granites, volcanics) from Massif Central and sedimentary cover from the Paris Basin (Fig. 14). In Figure 14A, the Sr-Nd isotopic compositions of volcanic rocks from the Morvan Massif have more much radiogenic Nd and much less radiogenic Sr isotopic compositions compared to fluorite crystals. The granitic basement from Massif Central displays relatively homogeneous Nd isotopic but highly variable Sr isotopic compositions, which are comparable to those of fluorite, although they extend to much more radiogenic values than fluorite (0.710 to 0.724 for whole rocks). We also reported the Sr-Nd isotopic compositions of separated minerals from a granite from the Margeride area (apatite, biotite, plagioclase, K-feldspar) as well as its

bulk composition (Négre, 2006) for comparison. Sr-Nd isotopic compositions of thermo-mineral waters are also reported and some have comparable Sr and Nd isotopic compositions to fluorite, however, they extend to much more radiogenic Nd isotopic compositions. From these comparisons, we can envisage the granitic basement as a potential source for the Sr-Nd isotopic composition of the fluid from which crystallized the stratabound and vein fluorite deposits, especially for fluorite from Pierre-Perthuis, Domecy-sur-Cure, Courcelles-Frémy. Thus, the Sr-Nd isotopic fingerprints of fluorite are consistent with the interpretations from trace element data in fluorite.

The stratabound fluorite deposits are located at the unconformity between the basement and the Paris Basin sedimentary cover. Fluids percolating through the granitic basement may easily alter magmatic minerals. In more details, the Sr-Nd isotopic compositions of fluorite may be representative of a fluid that has interacted with a bulk granitic Sr-Nd isotopic composition as shown in Figure 14A. However, the Sr-Nd isotopic composition of the fluid from which crystallized the fluorite may also be representative of the preferential leaching of some granitic minerals during alteration process, as for the trace element fingerprints. Although we do not have Sr-Nd isotopic compositions of minerals from Morvan granites, some the minerals from the Margeride granite may support the idea that the Sr-Nd isotopic composition of fluorite may originate from preferential leaching of plagioclase, alkali feldspar and biotite. In this case, since the Nd isotopic compositions of minerals in granites are relatively homogeneous (Fig. 14A), we cannot easily constrain the preferential leaching of specific minerals as a source for the radiogenic isotope composition of the fluid. However, the Sr isotopic compositions of granitic minerals are extremely heterogeneous and minerals with high Rb/Sr ratios will produce highly radiogenic Sr with time, such as alkali feldspars or biotite (Fig. 14A). Hence, the Sr isotopic composition of a fluid resulting from fluid-rock interaction will strongly depend on the amount of each mineral leached during alteration. Fluids having interacted with biotite or alkali feldspar will show highly radiogenic Sr isotopes and fluids having interacted with apatite or plagioclase will show less radiogenic

Sr isotopes. From Figure 14B it can be shown that the fluid responsible for stratabound and vein fluorite deposits may be in equilibrium with a bulk granitic mineralogy or preferential leaching of plagioclase, alkali feldspars or biotite, possibly apatite. The SEM study of the granitic Morvan basement also provides some constraints on the preferential leaching of granitic minerals from which the fluid may have inherited its Sr-Nd isotopic composition. Biotite, feldspars (plagioclase, alkali feldspars) allanite and monazite are the most altered minerals from the Morvan granites whereas apatite, muscovite, xenotime and zircon remain unaltered. The widespread chloritisation of biotite, during which fluorine is released to the fluid, also support the scenario in which biotite is a good candidate as a source for fluorine (0.7 % released during chloritisation) and probably contributes to the radiogenic Sr isotopic compositions of fluids from which crystallized fluorite, together with feldspars. This may be the case for fluorite from Pierre-Perthuis, Domecy-sur-Cure, Courcelles-Frémoy and Marigny-sur-Yonne since they display large variations in Sr isotopes. For fluorite having more radiogenic Nd isotopic compositions but homogeneous Sr isotopes, such as in Voltennes and Antully, preferential leaching of apatite may also be involved.

In Figure 14B, Triassic clays from the Paris Basin exhibit a similar range of Nd and Sr isotopic compositions than the Sr-Nd compositions of the granitic basement from the Massif Central. Some samples of the Triassic clays have higher Sr isotopic compositions (up to 0.723469) and Nd isotopic compositions (up to 0.512251). The same range of Nd-Sr compositions can be explained by the origin of clays in the Triassic sedimentary units in the Paris Basin. In fact, the Triassic clays can be related to the erosion of the Hercynian granitic basement. According to Taylor and McLennan (1988), the sedimentary rock data provide information on that portion of the crust exposed to erosion and weathering. Therefore the Nd-Sr signature does not permit to know the source of these elements in fluorite.



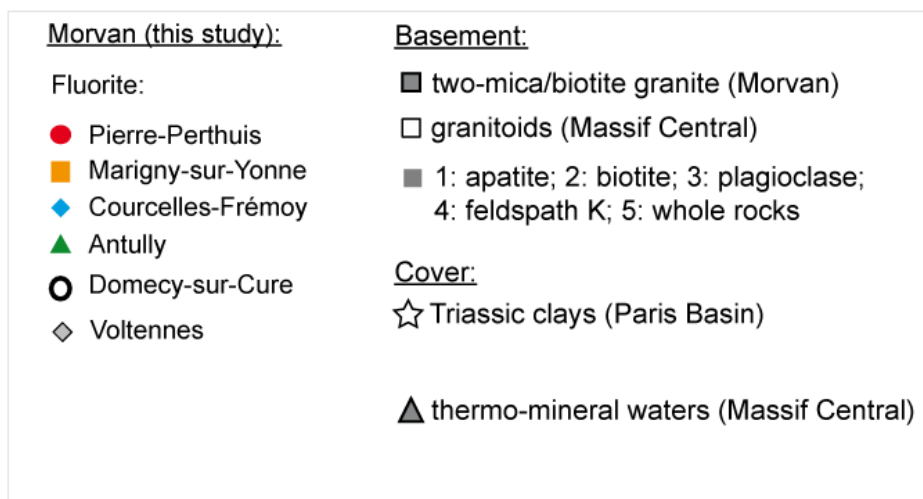


Figure 14: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagrams of fluorite samples (re-calculated at 130 Ma) compared to (A) granitic/volcanic rocks from the Morvan and Massif Central (Pin and Duthou, 1990; Williamson et al., 1996; Downes et al., 1997; Négrel, 2006; re-calculated at 130 Ma), and thermal mineral waters in Massif Central (Millot et al., 2007), (B) sedimentary rocks from Paris Basin (Négrel et al., 2006; Ploquin, 2011, re-calculated at 130 Ma).

The co-variation of (Gd/Lu) with the initial Nd isotope compositions of fluorite is shown in Figure 15. Fluorite crystals from Pierre-Perthuis (and possibly Courcelles-Frémoy, Domécy-sur-Cure) have similar initial Nd isotope compositions but variable (Gd/Lu) ratios. This indicates that the Nd isotopic composition of fluorite reflect a homogeneous source in terms of Nd isotopes but has variable (Gd/Lu) ratios (and Sr isotopic ratios). As demonstrated before, this source is consistent with preferential dissolution of minerals from the granitic basement. However, fluorite from Antully and Marigny-sur-Yonne show higher and variable initial Nd isotopic compositions and lower (Gd/Lu) ratios than Pierre-Perthuis fluorite. This could indicate that the fluids from which precipitated fluorite in these deposits have interacted with a detrital sedimentary source (with variable Nd isotope composition).

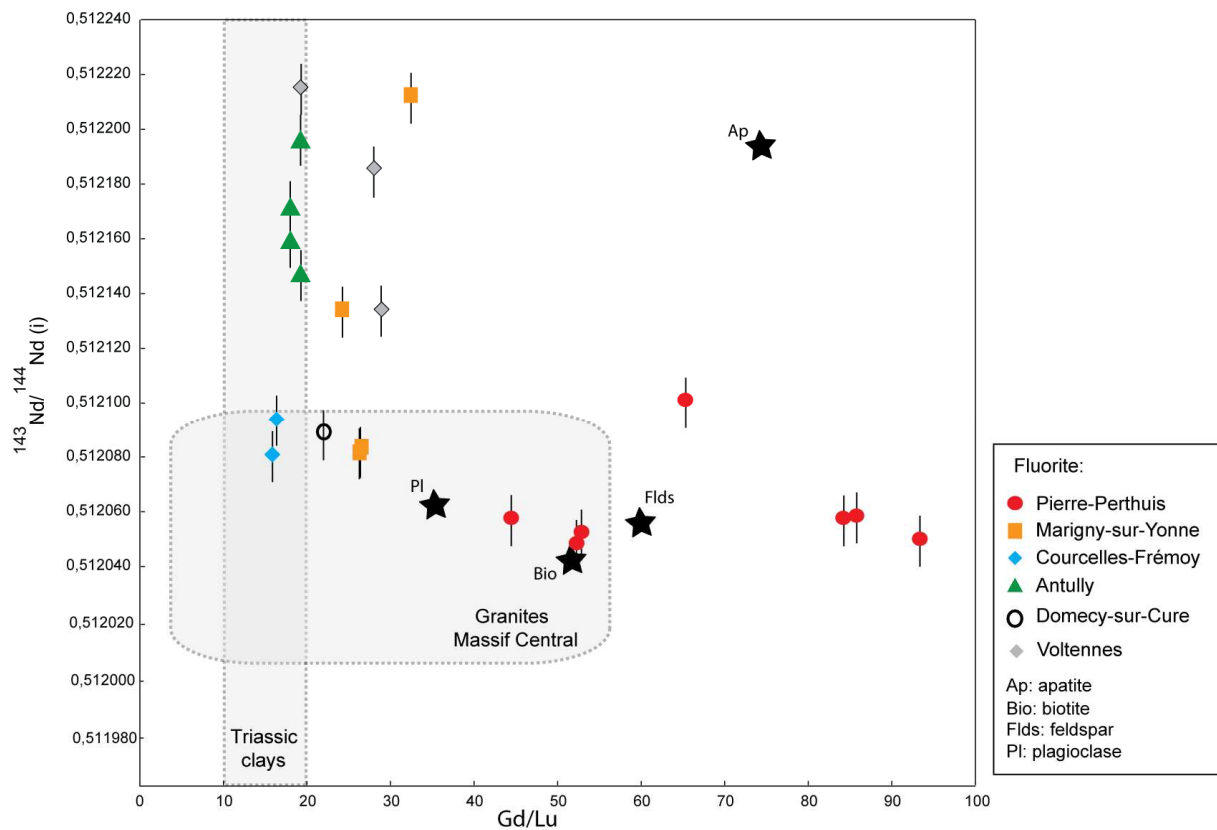


Figure 15: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. Gd/Lu ratios of fluorite from stratabound and vein fluorite deposits. The Nd data are recalculated at 130 Ma (from this study; Négrel, 2006; Aubert et al., 2001, Ploquin, 2011).

The radiogenic isotopic fingerprint of the basement is supported by the lead isotope data on the first sulfide stage of the stratabound fluorite deposits and showings (Marigny-sur-Yonne, Chitry-les-Mines, Domécy-sur-Cure, Juillenay), which is composed of galena, sphalerite and pyrite. The lead isotope ratios on galena display highly radiogenic values in accordance to the Pb isotopic compositions of galena determined by Marcoux (1987) at Marigny-sur-Yonne. In the Settons batholith, the granitic basement is rich in thorium (11.7 to 36.1 ppm) and uranium (up to 8.3 ppm) (Carrat, 1971). In the volcanic rocks of the Morvan Massif, the Th contents vary from 9 to 39 ppm, and the U contents vary from 2.6 to 6.8 ppm (Carrat, 1971). The highly radiogenic lead values are in accordance to the high thorium and uranium contents in the granitic and volcanic rocks of the Morvan Massif. Lead isotope compositions have been determined in K-feldspars and plagioclases from granitic rocks in the Massif Central (Michard Vitrac et al., 1981). The apparent μ values ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) vary from 9.5 to 9.7 in the granitic rocks of Massif Central. The distribution of Pb isotopes in a Pb-Pb model for galena samples from this study and galena samples from the Mesozoic stratabound deposits in the Massif Central (Marcoux, 1987), using the two-stage model of Stacey and Kramers (1975) suggests a uniform regional Hercynian Pb reservoir with a μ value of about 9.7 (Fig. 16). The more radiogenic initial $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios in galena samples (re-calculated at 130 Ma) compared to the initial $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of K-feldspars and plagioclases can be inherited from preferential leaching of U-rich minerals, in addition to the feldspars and plagioclases leaching.

The use of combined trace elements, Sr-Nd isotopes in fluorite and Pb isotopes in galena, as well as major element from minerals from the granitic basement strongly support a model in which the granitic basement of the Morvan Massif had a major influence on the trace element and Sr-Nd-Pb radiogenic isotopic compositions of fluids from which formed the stratabound deposits from Burgundy. The trace element and isotopic fingerprints in fluorite and galena indicate that biotite (as well as feldspars, possibly apatite) may be a source for the trace element budget and the Sr-Nd isotopes compositions of fluids from which crystallized fluorite deposits. The widespread chloritization of biotite

in the Morvan basement by fluids is responsible for preferential leaching of fluorine as well as REE. In order to know the role of granite as a potential source for fluorine, a mass balance calculation has been performed. According to the electron microprobe analyses and considering 0.7% of leachable fluor per chloritized biotite in the granitic rocks composed of 10% of biotite (two-mica granite), 0.18 to 1.82 km³ of granite would have been necessary in order to precipitate 1.4 Mt of CaF₂. The leachable granitic area is insignificant and demonstrates that the formation of fluorite deposit is an unusual process involving multiple factors (lithology, permeable property, chemical environment, nature of fluids) consistent with the genesis of fluorite deposits.

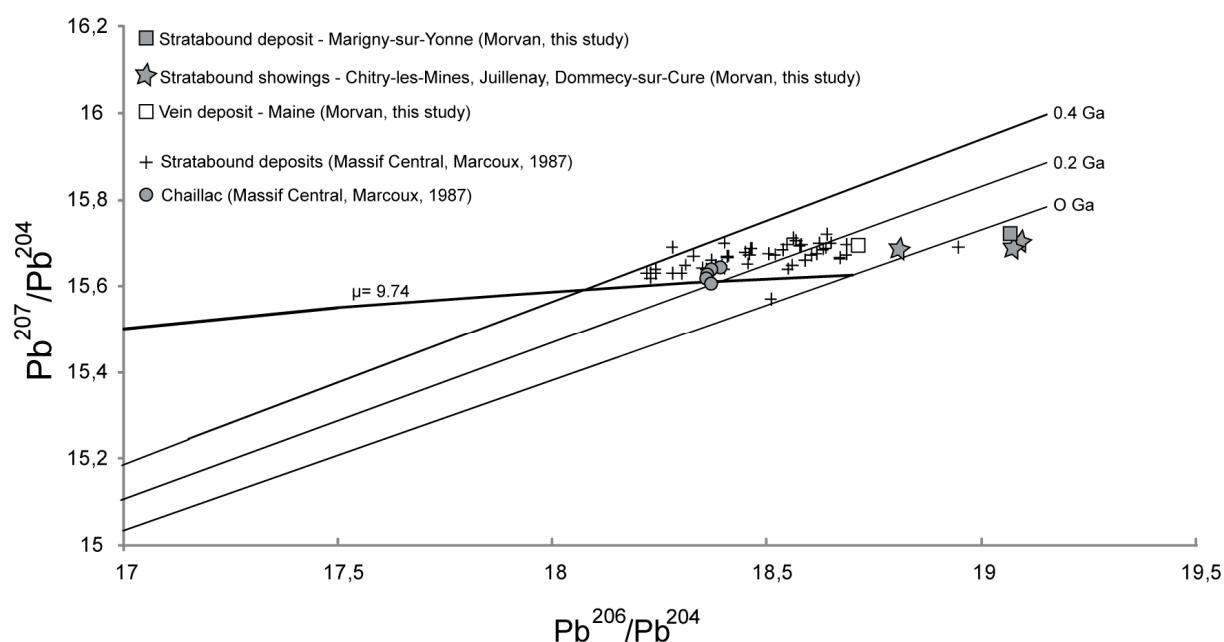


Figure 16. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram after the two-stage model of Stacey and Kramers (1975) with galena samples from stratabound deposits and showing compared to other galena isotopic data from Massif Central (Marcoux, 1987).

5.2.3 Origin of sulfide and sulfate

The $\delta^{34}\text{S}$ in galena samples have very negative values for the stratabound deposit and showings (-38.5 to -10.9 ‰). The presence of this early sulfide stage suggests H_2S -rich mineralizing fluids. H_2S in fluids can exist by *in situ* bacteriogenic reduction of sulfate (Leach et al., 2010), that can be derived from different sources (basement and/or basin). These negative values reflect typically the bacterial sulfate reduction process (BSR, Strauss, 1997), due to the lighter isotopes ^{32}S preferentially metabolized by bacteria (Kaplan and Rittenberg, 1964). BSR occurs in temperature range from 0 to about 80°C, with some hyperthermophilic sulfate-reducing bacteria living at temperature up to 100°C (Machel, 2001), however the temperature conditions of sulfide stage is unknown. The pyrite stage, (sample S49 from Chitry-les-Mines), is also included in the early sulfide stage. The $\delta^{34}\text{S}$ in pyrite is 19 ‰, in contrast to the negative $\delta^{34}\text{S}$ of galena (-38.5 ‰) in the same sample. These two very different sulfur compositions in the same sulfide stage suggest a change of sulfur composition in mineralizing fluids between the galena and pyrite formations that can involve a change of source. The $\delta^{34}\text{S}$ in galena of the stratabound fluorite deposits in Burgundy are similar to the $\delta^{34}\text{S}$ in the early diagenetic pyrite from the Middle Triassic limestone in Germany, varying from -36 to -7.6 ‰ (Staude et al., 2011, Fig. 17). The $\delta^{34}\text{S}$ in pyrite is similar to the sulfur compositions in barite from the Massif Central and from the middle Triassic limestone in Germany. According to the temperature of barite formation between ≈ 90 to 150°C (Gigoux et al., 2015), the BSR is unlikely in such an environment for the origin of the sulfate stage. The main sources of sulfate in waters are dissolved marine sulfate, sulfate derived from the dissolution of evaporates and sulfate formed by the oxidation of sulfides (Seal et al., 2000). It is generally proposed that barite deposition occurred as ascending deep Ba-rich brine, S-depleted hydrothermal solutions, originated from preferential leaching of minerals in granites where Ba and other metals were scavenged and mixed with sulfate-rich subsurface waters (Canals et al., 1992). In the basement rocks, the observations of sphalerite and pyrite inclusions in altered biotite and their mass balance considerations

indicate that the source of Zn and S are transported by fluids in contrast to Fe that is provided directly by the alteration of biotite (Li et al., 1998). They show that the formation of pyrite and sphalerite formations occurred during the percolation of fluids along layers in chloritized biotite (Li et al 1998). Banks (1973) showed that the sulfur contents in biotite vary from 116 to 316 ppm and he suggested that the sulfur content in porphyry copper deposits could have been supplied by biotite. The $\delta^{34}\text{S}$ for basement rocks in Germany are ranged from 1.9 to 8.6‰ for granites and from 1.9 to 6.9‰ for gneisses (Staude et al., 2011), lower than the $\delta^{34}\text{S}$ of barite (17 to 18.5‰) in this study (Fig. 17). Consequently, the origin of sulfur for barite is incompatible with a granitic source. The $\delta^{34}\text{S}$ data of barite are also higher than the $\delta^{34}\text{S}$ of Triassic and Cretaceous marine sulfates (Fig. 17), suggesting that the source of sulfate does not bear a marine signature. Nevertheless, it is possible that the source of sulfur for sulfide and sulfate stages comes from sedimentary rocks in the Paris Basin (sulfate remobilization), as suggesting by similar sulfur compositions between Triassic sedimentary rocks and barite of the Burgundian sedimentary rocks. In the Paris Basin, the deep Keuper brines within the dolomite have lower $\delta^{34}\text{S}$ values than the $\delta^{34}\text{S}$ in barite and pyrite from the stratabound fluorite deposits from Burgundy (Fontes and Matray, 1993, Fig. 17). Saline solutions from the Keuper aquifers are composed of 1) a primary brine extremely evolved by evaporation from solutions of marine origin and 2) a secondary brine of NaCl with some KCl and CaSO_4 (Fontes and Matray, 1993). The primary brine is rich in Ca^{2+} due to early dissolution of calcium sulfate (Fontes and Matray, 1993). In the Keuper aquifer, the ^{18}O and ^{34}S signatures of aqueous SO_4^{2-} are probably derived from the dissolution Permian evaporites. Sulfate nodules (anhydrite and gypsum) have been identified in the Triassic Marnes Irisées Formation in the Paris Basin. The Marnes Irisées Formation is described at Antully and in the Mâconnais region, also with the occurrence of gypsum and halite pseudomorph (Courel, 1970; Gand and Demathieu, 2005). The $\delta^{34}\text{S}$ of sulfate nodules vary from 12.1 to 17.4‰ in the Triassic Marnes Irisées Formation (Ploquin, 2011). In this study, the values of $\delta^{34}\text{S}$ in barite, ranging from 17 to 18.5‰, approach the sulfur compositions of the Triassic sulfate nodules, suggesting a sedimentary source. In Massif Central, three

sources of S were considered for Largentière Pb-Zn deposits: 1) the Triassic evaporitic unit, 2) brine migration from the eastern part of the basin and 3) the Palaeozoic sulfates, essentially corresponding to sedimentary sources (Aquilina et al., 2011). The $\delta^{34}\text{S}$ values from the Middle Triassic sedimentary rocks from Germany are 18.5-21.6‰ and from the Upper Triassic are 14.3-17.4‰ (Staude et al., 2011). In Germany, the S source of Permian barite originates from mixing of 75-95% ascending basement-derived fluids with 5-25% sedimentary formation water whereas the S source of Miocene barite formed by mixing of 60-70% ascending basement-derived brine with 30-40% sedimentary formation waters (Staude et al., 2011).

In this study, an inherited sulfur composition of Triassic sedimentary rocks is favoured over basement rocks for the values of $\delta^{34}\text{S}$ in barite and pyrite ranging from 17 to 19 ‰. This is corroborated by the $\delta^{34}\text{S}$ in galena which suggest the bacterial sulfate reduction process at lower temperature conditions (< 80°C), consistent with a sedimentary environment. In the previously radiogenic isotope study, we have demonstrated that Pb is inherited from the Hercynian basement, probably as well as Ba and Fe. Consequently, Pb and S are transported by fluids that have different geochemical compositions and induce the formation of galena (PbS).

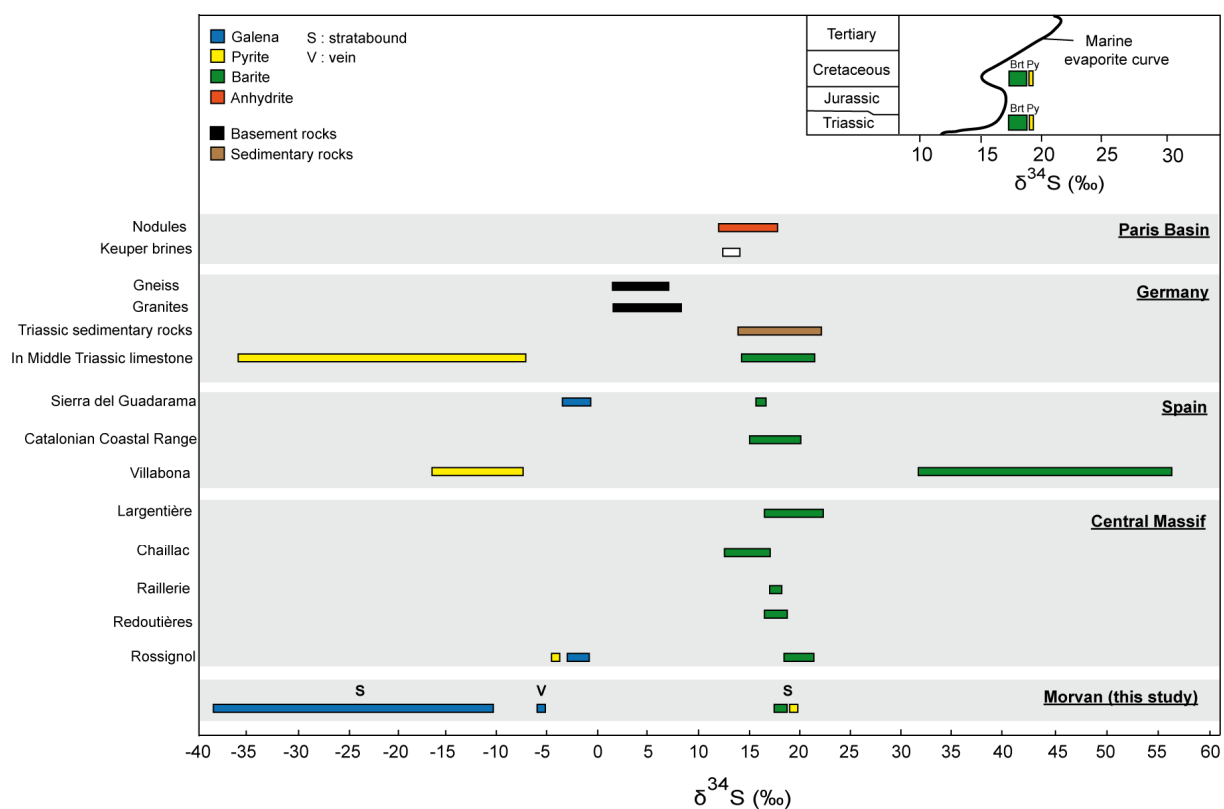


Figure 17: Distribution of $\delta^{34}\text{S}$ in barite, galena and pyrite samples of this study compared to the $\delta^{34}\text{S}$ data in Central Massif (Tardy et al., 1982; Sizaret, 2002; Sizaret et al., 2009; Aquilina et al., 2011), Paris Basin (Fontes and Matray, 1993; Ploquin, 2011) Spain (Canals et al., 1992; Galindo et al., 1994; Sanchez et al., 2010) and Germany (Staude et al., 2011). The marine evaporite curve after Claypool et al., (1980).

5.4. Concluding remarks: implications for the genesis of fluorite mineralizations

The occurrence of hydrothermal fluid circulation (2 to 5 km of depth) during the Early Cretaceous period have been demonstrated by the microthermometric study associated to the thermal history of the Paris Basin and the Sm-Nd dating on fluorite at Pierre-Perthuis (Gigoux et al., 2015; Gigoux et al. 2015). The mineralizing fluids responsible for the genesis of the geodic mineralization are typically CaCl_2 -rich brines of moderate temperatures ranging from 80-100°C for most of them and sometimes > 200°C (Gigoux et al., 2015). This study based on major and trace elements associated with Sr-Nd-Pb radiogenic and O-S stable isotope data displays the meteoric nature of waters and the major influence of granitic basement for the genesis of the stratabound fluorite deposits in Burgundy.

The metallogenic implications for the origin of the stratabound fluorite deposits (Fig. 18) inferred from all combined data are to the following:

Sources of fluids: the results of this geochemical study highlight 1) a meteoric source for waters and 2) the implication of the granitic basement as a source for most trace elements such as Sr, Nd, Pb, REE, U, Th, F, Ba in the stratabound fluorite deposits (Fig. 18). The radioactive and REE-rich accessory minerals as monazite and allanite, are most probably the minerals source for the REE, U and Th contents. Biotite is especially mentioned to cause the higher fluorine contents in fluids. The Sr-Nd isotopic compositions in fluorite are related to the leaching of mineral source such as biotite, feldspath and plagioclase. The sedimentary cover, especially the Triassic units, is mentioned for the isotopic signatures in Ca and S (Fig. 18). In the sedimentary basin, Ca likely originates from the dissolution of dolomitic and calcitic host rocks leading to a Ca enrichment in the percolating fluid during leaching, which plays a key role in the formation of CaF_2 .

Fluid-drive mechanisms: It is proposed that flows of meteoric waters percolated downwards to depths of 2-5 km, driven by an existing topography during the Early Cretaceous, followed by upwards expulsion via fracture networks during the Lower Cretaceous period throughout the Paris Basin. This meteoric flow, driven by an existing topography, acts as an efficient mechanism for solute transport in hydrogeological systems associated with a hydraulic gradient due to the flexural deformation of the Paris Basin. This flexural deformation is related to the uplift of the eastern border of the Armorican Massif and the southern border of the London Brabant Massif (Guillocheau et al., 2000). The occurrence of periodically abnormal thermal pulses have been registered in the Paris Basin during the Mesozoic times, associated with upward fluid migrations along the fault zones (Mossmann et al., 1992). The occurrence of granitic batholiths in the Morvan Massif can involve a long term heating induced by radiogenic decay associated with locally elevated geothermal gradients and small scale convection cells around the granitic body (McLaren et al., 1999), as in the Rhine Graben at Soultz-sous-Forêts (Cathelineau et al., 2010). In this geothermal system, a high geothermal gradient of 100°C/km exists at a superficial depth (0-1 km), which constitute a potential modern analog of the Pierre-Perthuis deposit during the Early Cretaceous in Burgundy. Combined to high heat flow, recharge of meteoric fluids associated with local large convective cells (> 5 km depth) and deep penetration of brines can take place in the Paris Basin during the Early Cretaceous (Cathelineau and Boiron, 2010). Unfractured granites have very low permeabilities below 10^{-8} m.s^{-1} (< 1 millidarcy) (Lachassagne et al., 2011) but permeabilities are higher in the fractured granites with values ranging from 10^{-6} to 10^{-4} m.s^{-1} in the vertical and horizontal fissured layers (Lachassagne et al., 2011), such as the altered granite at Pierre-Perthuis. The fracture networks and the high permeabilities in granites near the unconformity of the stratabound deposit likely facilitated fluid migrations in the basement rocks. A major system of laterally migrating brines at the granite/sedimentary cover interface due to the high permeability of the upper part of the granite basement property is suggested at Soultz-sous-Forêts by Cathelineau et al., (2010). In this study, the rather homogeneous distribution of REE patterns in fluorite at the regional scale (bell-shaped patterns)

can be in accordance to the regional convection cells mechanism implying a relative homogeneous fluid flow distribution and geochemical compositions with time.

Fluorite deposition: The oxygen isotopes in barite and quartz indicate the meteoric nature of waters, which can be infiltrated from the crystalline Massif Central or from the Ardennes Massif. Upward deep fluids can occurred with the initiation of large convective cells (Fig. 18). When meteoric ascendant fluids reach the unconformity between the basement and the sedimentary formations, the Early Jurassic clayey deposits prevent its vertical migration and fluids remain near the basement/sedimentary unconformity (Fig. 18). The fluorite mineralizations are formed below the low-permeability Formations of the Rhaetian black/green marls or Hettangian marls/limestone alternations of *Lumachelle* Formation. The cooling of fluids causes the carbonate dissolution, and the enrichment of Ca in fluids. F and Ca do not originate from the same source (basement and basin respectively). The high salinities for brines probably result from ion-exchange processes between the percolation of deep meteoric water and the carbonate dissolution processes. Lateral meteoric recharges directly from the sedimentary units are possible like invoked by Vincent et al., (2007) or Brigaud et al. (2009) in the Late and Middle Jurassic limestones during the Early Cretaceous (Fig. 18).

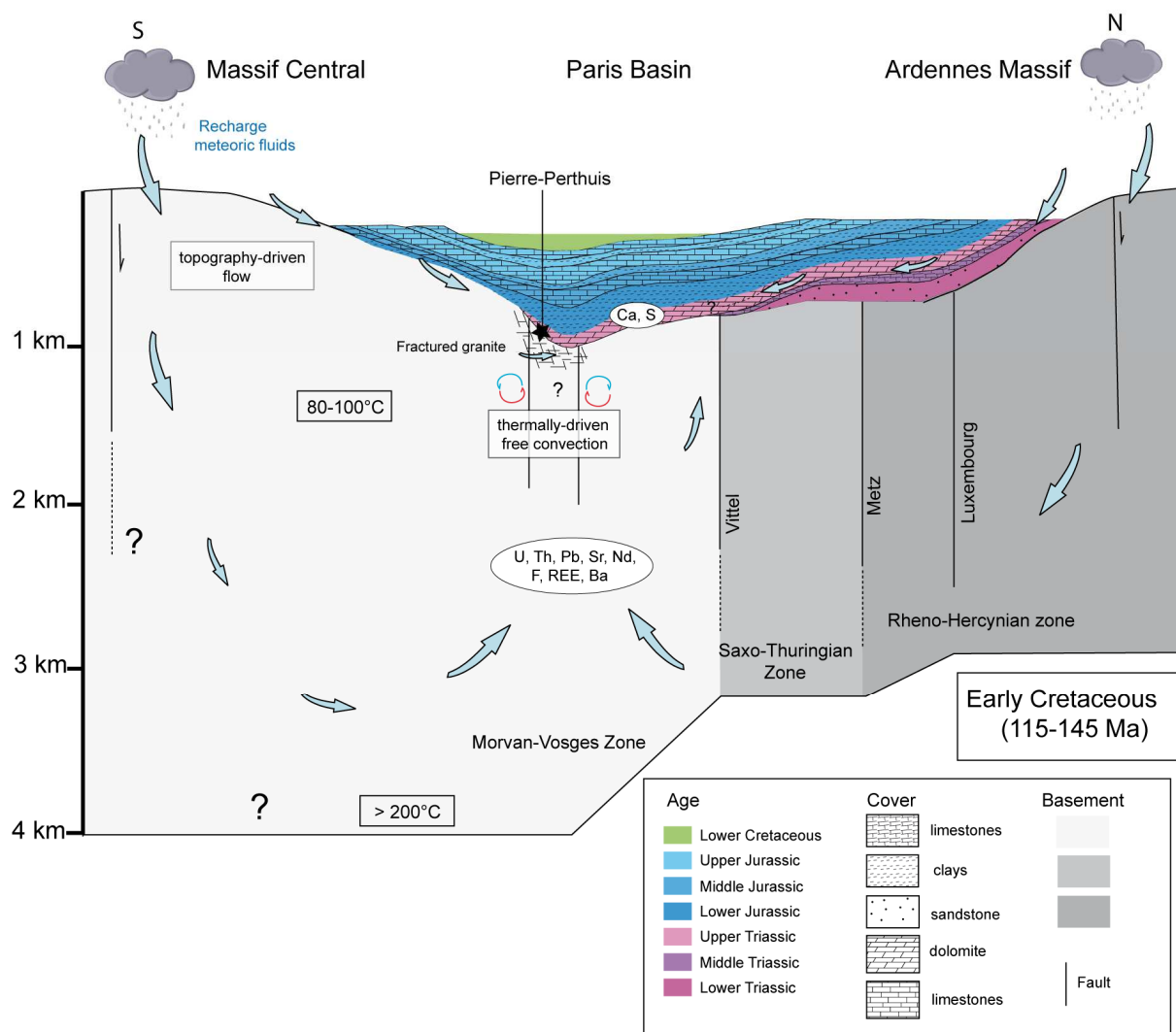


Figure 18: Genesis of fluorite mineralizations for the genesis of the Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit in the south-eastern part of the Paris Basin.

References

- Aquilina, L., Boulvais, P., Mossman, J.R. 2011. Fluid migration at the basement/sediment interface along the margin of the Southeast basin (France): implications for Pb-Zn ore formation. *Mineralium Deposita*, 46, 959-979.
- Aubert, D., Stille, P., and Probst, A. 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 387-406.
- Bächler, D., Kohl, T., Rybach, L. 2003. Impact of graben-parallel faults on hydrothermal convection-Rhine Graben case study. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28, 431-441.
- Banks, N.G. 1973. Biotite as a source of some of the sulfur in porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 68, 697-708.
- Bau, M., Dulski, P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 119, 213-223.
- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Richard, A. 2010. Fluid flow and metal deposition near basement/cover unconformity: lessons and analogies from Pb-Zn-F-Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits. *Geofluids* 10, 270-292.
- Brigaud, B., Durllet, C., Deconinck, J.F., Vincent, B., Thierry, J., Trouiller, A. (2009). The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: Impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology* 222, 161-180.
- Caillère, S., Kraut, F., Horon, O., Lefavrais-Raymond, A., Rouire, J. 1968. Notice explicative, carte géologique France (1/50000), feuille Quarré-les-Tombes (467). Orléans : BRGM, 8 p.
- Canals, A., Cardellach, E., Rye, D.M., Ayora, C., 1992. Origin of the Atrevida Vein (Catalonian Coastal Ranges, Spain) : Mineralogic, fluid inclusion and stable isotope study. *Economic Geology*, 87, 142-153.
- Carpentier, C., Brigaud, B., Blaise, T., Vincent, B., Durllet, C., Boulvais, P., Pagel, M., Hibsich, C., Yven, B., Lach, P., Cathelineau, M., Boiron, MC., Landrein, P., Buschaert, S. 2014. Impact of basin burial and exhumation on Jurassic carbonates diagenesis on both sides of a thick clay barrier (Paris Basin, NE France). *Marine and Petroleum Geology* 53, 44-70.

- Carrat, H.G. 1969. Evolution de la granitisation et du volcanisme dans le Morvan. *Bull. Soc. Géol. Fr.* (7), vol. XI, 4, 574-587.
- Carrat, H.G. 1971. Relations entre la structure des massifs granitiques et la distribution de l'uranium dans le Morvan. *Mineralium Deposita*, 6, 1-22.
- Cathelineau, M., Boiron, M.C. 2010. Downward penetration and mixing of sedimentary brines and dilute hot waters at 5 km depth in the granite basement at Soultz-sous-Forêts (Rhine graben, France). *C. R. Geosciences*, 342, 560-565.
- Chesley, J.T., Halliday, A.N., Scrivener, R.C. 1991. Samarium-neodymium direct dating of fluorite mineralizations. *Science*, 252, 949-951.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199-260.
- Courel, L. 1970. Trias et Rhétien de la bordure N-E du Massif Central français. Thèse de 3^{ème} cycle, Dijon, 303 + 246 p.
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer P.G., and Bruland, K.W. 1985. Rare earth elements in the Atlantic and Pacific Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1943-1959.
- Delfour, J. 1989. Données lithostratigraphiques et géochimique sur le Dévono-Dinantien de la partie sud du faisceau du Morvan (nord-est du Massif central français). *Géologie de la France*, 4, 49-77.
- Demars, C. 1994. Evolution diagénétique, paléofluides et paléothermicité dans les réservoirs du Keuper et du Dogger du bassin de Paris. INPL Thèse, Nancy, 394 p.
- Dill, H.G., Hansen, B.T., Weber, B. 2011. REE contents, REE minerals and Sm/Nd isotopes of granite and unconformity-related fluorite mineralization at the western edge of the Bohemian Massif: with special reference to the Nabburg-Wölsendorf District, SE, Germany. *Ore Geol Rev* 40: 132-148.
- Downes, H., Shaw, A., Williamson, B.J., Thirlwall, M.F. 1997. Sr, Nd a136 (1997) 99-122 Hercynian granodiorites and monzogranites, Massif Central, France. *Chemical Geology*, 99-122.
- Dulski, P. 1994. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 350, 194-203.

- Eglinger, A., André-Mayer, A.S., Vanderhaeghe, O., Mercadier, J., Cuney, M., Decrée, S., Feybesse, J.L., Milesi, J.P. 2013. Geochemical signatures of uranium oxides in the Lufilian belt: From unconformity-related to syn-metamorphic uranium deposits during the Pan-African orogenic cycle. *Ore Geol. Rev.*, 54, 197-213.
- El-ghali, M.A.K., Morad, S., Mansurbeg, H., Caja, M.A., Sirat, M., Ogle, N. 2009. Diagenetic alterations related to marine transgression and regression in fluvial and shallow marine sandstones of the Triassic Buntsandstein and Keuper sequence, the Paris basin, France. *Marine and Petroleum Geology*, 26, 289-309.
- Esteban, M., and Taberner, C. 2003. Secondary porosity development during late burian in carbonate reservoirs as a result mixing and/or cooling brines (in proceedings of Geofluids IV). *Journal of Geochemical Exploration*, v. 78-79, p 355-359.
- Fontes, J., and Matray, J.M. 1993. Geochemistry and origin of Formation Brines from the Paris Basin, France. 1. Brines Associated with Triassic Salts. *Chemical Geology*, 109, 149-175.
- Fritz, B., Jacquot, E., Jacquemont, B., Baldeyrou-Bailly, A., Rosener, M., Vidal, O. Geochemical modelling of fluid-rock interactions in the context of the Soultz-sous-Forêts geothermal system. *Comptes Rendus Geoscience*, 342, 653-667.
- Fryer, B.J., and Taylor, R.P. 1987. Rare-earth elements distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chem. Geol.*, 63, 101-108.
- Galindo, C., Tornos, F., Darbyshire, D.P.F., Casquet, C. 1994. The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish Central System, Spain): a radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study.
- Gand, G., and Demathieu, G. 2005. Les pistes dinosauroïdes du Trias moyen français : interprétation et réévaluation de la nomenclature. *Geobios*, 38, 725-749.
- Garven, G., Ge, S., Person, M.A., and Sverjensky, D.A. 1993. Genesis of stratabound ore deposits in the Midcontinent basins of North America. 1. The role of regional groundwater flow: *American Journal of Science*, 293, 497-568.
- Garven, G., and Raffensperger, J.P. 1997. Hydrogeology and geochemistry of ore genesis in sedimentary basins. Chapter 4 in *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd ed. Barnes, H.L., Editor. John Wiley & Sons, New York, 125-189.

- Gigoux, M., Delpech, G., Guerrot, C., Pagel, M., Augé, T., Négrel, P., Brigaud, B. 2015. Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit. *Mineralium Deposita*, 50, 455-463.
- Gigoux, M., Brigaud, B., Pagel, M., Delpech, G., Guerrot, C., Augé, T., Négrel, P. 2015. Genetic constraints on world-class carbonate- and siliciclastic-hosted stratabound fluorite deposits in Burgundy (France) inferred from mineral paragenetic sequence and fluid inclusion studies. *Ore Geology Reviews*, 72, 940-962.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L. 1984. The "North American composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48, 2469-2482.
- Guillocheau, F., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Friedenberg, R., Garcia, J.P., Gaulier, J.M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., La Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G. (2000). Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodynamica Acta* 13: 189-246.
- Haas, J.R., Shock, E.L., Sassani, D.C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molar thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4329-4350.
- Halliday, A.N., Shepherd, T.J., Dickin, A.P., Chesley, J.T. 1990. Sm-Nd evidence for the age and origin of a Mississippi Valley Type ore deposit. *Letters to Nature*, 344, 54-56.
- Joseph, D. 1974. Etude géologique et minéralogique des gisements de fluorine de Voltenne et de Maine, (Saône et Loire, France). Thèse de 3^{ème} cycle, 82 p.
- Kaplan, I.R., and Rittenberg, S.C. 1964. Microbiological fractionation of sulfur isotopes. *J. Gen. Microbiol.*, 34, 195-212.
- Kendrick, M.A., Burgess, R., Patrick, R.A.D., Turner, G. 2002. Hydrothermal fluid origins in a fluorite-rich Mississippi Valley-Type district: combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the South Pennine Ore Field, United Kingdom. *Economic Geology*, 97, 435-451.
- Lachassagne, P., Wyns, R., Dewandel, B. 2011. The fracture permeability of Hard Rock Aquifers is due neither to tectonics, nor to unloading, but to weathering processes. *Terra Nova*, 23, 145-161.

- Leach, D.L. 1980. Nature of mineralizing fluids in the barite deposits of Central and Southeast Missouri. *Economic Geology*, 75, 1168-1180.
- Leach, D.L., Bradley, D.C., Huston, D., Pisarevsky, S.A., Taylor, R.D., Gardoll, S.J. 2010. Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Economic Geology*, 105, 593-625.
- Li, G., Peacor, D.R., Essene, E.J. 1998. The formation of sulfides during alteration of biotite to chlorite-corrensite. *Clays and Clay Minerals*, 46, 649-657.
- Machel, H.G. 2000. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140, 143-175.
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C. 1976. Critères d'analyses géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides – application au gîte de Maine (71-Cordesse, France). *Mineralium Deposita*, 11, 357-379.
- Marcoux, E. 1987. Isotopes du plomb et paragenèses métalliques traceurs de l'histoire des gîtes minéraux – illustration des concepts de sources, d'héritage et de régionalisme dans les gîtes français, applications en recherche minière. Thèse de doctorat d'état, Clermont-Ferrand, 423 p.
- Marin-Carbonne, J., Faure, F., Chaussidon, M., Jacob, D., Robert, F. 2013. A petrographic and isotopic criterion of the state of preservation of Precambrian cherts based on the characterization of the quartz veins. *Precambrian Research*, 231, 290-300.
- McLaren, S., Neumann, N., Sandiford, M., Wyborn, L. 1999. Post-intrusion heating associated with high-heat-producing Proterozoic granites – implications for mineralizations? *AGSO, Research Newsletter* 30.
- Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, M.C., Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M., Kister, P. 2011. Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. *Terra Nova*, 23, 264-269.
- Michard Vitrac, A., Albarede, F., Allègre, C. 1981. Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature*, 291, 460-464.
- Möller, P. 1991. REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. In: Pagel, M., Leroy, J.L. (eds) *Source transport and deposition of metals*. Balkema, Rotterdam, pp 91-94.
- Möller, P., Bau, M., Dulski, P., Lüders, V. 1998. REE and Y fractionation in fluorite and their gearing on fluorite formation. *Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium*. Schweizebart, Stuttgart, 575-592.

- Mossman, J.R., Clauer, N., Liewig, N. 1992. Dating anomalies in sedimentary basins: the diagenetic history of clay minerals in the sandstones of the Paris Basin, France. *Clay Minerals* 27: 211-226.
- Millot, R., Négrel, P., Petelet-Giraud, E. 2007. Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France). *Applied Geochemistry*, 22, 2307-2325.
- Négrel, P. 2006. Water-granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, 21, 1432-1454.
- Négrel, P., Casanova, J., Brulhet, J. 2006. REE and Nd isotope stratigraphy of a Late Jurassic carbonate platform, eastern Paris Basin, France. *Journal of Sedimentary Research*, 76, 605-617.
- Pagel, M., Pinte, G., Rotach-Toulhoat, N. 1987. The rare earth elements in natural uranium oxides. *Monogr. Ser. Miner. Deposita*, 27, 81-85.
- Parcerisa, D., Thiry, M., Schmitt, J.M. 2010. Albitisation related to the Triassic unconformity in igneous rocks of the Morvan Massif (France). *Int. J. Earth. Sci. (Geol Rundsch)*, 99, 527-544.
- Pin, C., and Duthou, J.L. 1990. Sources of Hercynian granitoids from the French Massif Central: Inferences from Nd isotopes and consequences for crustal evolution. *Chemical Geology*, 83, 281-296.
- Pin, C., and Paquette, J.L. 2002. Sr-Nd isotope and trace element evidence for a Late Devonian active margin in northern Massif-Central (France). *Geodinamica Acta*, 15, 63-77.
- Ploquin, F. 2011. Argiles, traceurs de paléoconditions diagénétiques et hydrothermales. Recherche des évidences minéralogiques et géochimiques de l'hydrothermalisme dans les formations diagénétiques argileuses, gréseuses et carbonatées du Trias du Bassin parisien. Thèse, Poitiers, 276 p.
- Pribnow, D., and Schellschmidt, R. (2000). Thermal tracking of upper crustal fluid flow in the Rhine Graben. *Geophysical Research Letters*, 27, 1957-1960.
- Raffensperger, J.P., and Garven, G. 1995. The formation of unconformity-type uranium ore-deposits 1. Coupled groundwater flow and heat transport modeling. *American Journal of Science*, 295, 581-636.
- Richard, P., Shimizu, N., Allègre, C.J. 1976. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planetary Science Letters*, 31, 269-278.

- Ricordel, C., Parcerisa, D., Thiry, M., Moreau, M.G., Gómez-Gras, D. 2007. Triassic magnetic overprint related to albitization in granites from the Morvan massif (France). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 251, 268-282.
- Rolin, P., and Stussi, J.M. 1997. Décrochement intracrustaux et intrusions granitiques carbonifères dans le Morvan (Massif central français). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t.162, n°1, p.123-130.
- Sanchez, V., Cardellach, E., Corbella, M., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Boyce, A.J. 2010. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. *Ore Geology Reviews* 37, 87-100.
- Seal, R.R., Alpers, C.N., Rye, R.O. 2000. Stable isotope systematics of sulfate minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 541-602.
- Sizaret, S. 2002. Genèse du système hydrothermal à fluorine-barytine-fer de Chaillac, (Indre, France). Thèse, Orléans, 270 p.
- Sizaret, S., Marcoux, E., Boyce, A., Jébrak, M., Stevenson, R., Ellam, R. 2009. Isotopic (S, Sr, Sm/Nd, D, Pb) evidences for multiple sources in the Early Jurassic Chaillac F-Ba ore deposit (Indre, France). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 180, n°2, 83-94.
- Soulé de Lafont, D., and Lhégu, J. 1980. Les gisements stratiformes du Morvan (sud-est du bassin de Paris, France), 26 CGI, Paris7-17/07/1980 BRGM fascicule E2, 40 p.
- Spötl, C., Matter, A., Brevart, O. 1993. Diagenesis and porewater evolution in the Keuper reservoir, Paris Basin (France). *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 909-928.
- Stacey, J.S., and Kramers, J.D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 207-221.
- Staude, S., Göb, S., Pfaff, K., Ströbele, F., Premo, W.R., Markl, G. 2011. Deciphering fluid sources of hydrothermal systems: a combined Sr- and S-isotope study on barite (Schwarzwald, SW Germany). *Chemical Geology*, 286, 1-20.
- Stauss, H. 1997. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeo., Palaeoclim., Palaeoeco.*, 132, 97-118.

- Tardy, Y., Norbert, C., Fontes, J.C., Nahon, D. 1982. Origine marine des éléments constituant les barytines de la région de Chaillac (Indre, France). Relation probable entre transgressions et circulations convectives d'eau de mer dans les massifs granitiques. *C. R. Acad. Sci., Paris*, 295, 219-224.
- Taylor, S.R., and McLennan, M. 1988. The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. *Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earths*, 11, 485-578.
- Thierry, J., and Barrier, E. 2000. Middle Callovian, map 9, in J. Dercourt, M. Gaetani, B. Vrielynck, E. Barrier, B. Bijou-Duval, M. F. Brunet, J.P. Cadet, S. Crasquin and M. sandulescu, eds., *Atlas Peri-Thethys, palaeogeographical maps – Explanatory notes*: Paris, CCGM/CGMW, Paris, 49-110.
- Trinkler, M., Monecke, T., Thomas, R. 2005. Constraints on the genesis of yellow fluorite in hydrothermal barite-fluorite veins of the Erzgebirge, eastern Germany: evidence from optical absorption spectroscopy, rare-earth-element data, and fluid-inclusion investigations. *The Canadian Mineralogist*, 43, 883-898.
- Uriarte, J.A., 1997. Maturité thermique des sédiments de la bordure sud-est du bassin de Paris. *Terre et Environnement Genève*, vol. 9, 146 p.
- van Achterbergh, E., Ryan, C., Jackson, S.E., Griffin, W.L. 2001. Data reduction software for LA-ICPMS. In: Sylvester, P. (Ed.), *laser Ablation-ICPMS in the Earth Sciences*. Mineralogical Association of Canada Short course handbook, 239-243.
- van Hinsberg, V.J., Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E. 2010. Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning. *Geology*, 9, 847-850.
- Vincent B, Emmanuel L, Houel P, Loreau JP (2007). Geodynamic control on carbonate diagenesis: petrographic and isotopic investigation of the Upper Jurassic formations of the Paris Basin (France). *Sedimentary Geology*, 197, 267-289.
- Williamson, B.J., Shaw, A., Downes, H., Thirlwall, M.F. 1996. Geochemical constraints on the genesis of Hercynian two-mica leucogranites from the French Massif Central. *Chemical Geology*, 127, 25-42.
- Wood, S.A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, 88, 99-125.

- Zheng, Y.F. 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1079-1091.
- Zheng, Y.F. 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33, 109-126.

Supplementary data

BCR-2G

Précision

n=11

Element	Certified Value (GEOREM)	Measured value	Measured/certified
Mg25	21473	26256	1,22
Ca43	50457	50887	1,01
Rb85	47,00	46,91	1,00
Sr88	342,00	328,43	0,96
Y89	35,00	29,98	0,86
Ba137	683	686	1,01
La139	24,70	23,50	0,95
Ce140	53,30	52,12	0,98
Pr141	6,70	6,24	0,93
Nd146	28,90	27,33	0,95
Sm147	6,59	6,26	0,95
Eu153	1,97	1,84	0,93
Gd157	6,71	6,00	0,89
Dy163	6,44	5,83	0,91
Ho165	1,27	1,15	0,90
Er166	3,70	3,27	0,88
Yb172	3,39	3,12	0,92
Lu175	0,50	0,45	0,89
Pb208	11,00	10,46	0,95
Th232	5,90	5,47	0,93
U238	1,69	1,73	1,02

Reproductibilité

n=11

Element	Moyenne	Ecartype	%RSD
Mg25	26078	1177	4,51
Ca43	50887	0,01	0,00
Rb85	46,68	2,27	4,87
Sr88	327,55	6,66	2,03
Y89	30,26	1,51	4,99
Ba137	678	53	7,86
La139	23,35	0,86	3,70
Ce140	51,55	3,65	7,08
Pr141	6,16	0,43	7,02
Nd146	27,01	1,79	6,63
Sm147	6,20	0,35	5,64
Eu153	1,81	0,14	7,90
Gd157	5,95	0,30	5,02
Dy163	5,78	0,30	5,23
Ho165	1,14	0,05	4,28
Er166	3,25	0,16	4,88
Yb172	3,09	0,20	6,46
Lu175	0,44	0,02	5,42
Pb208	10,27	1,36	13,27
Th232	5,40	0,39	7,27
U238	1,70	0,24	14,40

Supplementary data 1: Precision and reproducibility of standard (BCR-2G) for trace element analyses.

Settons batholith					Luzy batholith				
ppm	MCF 1	MCF 2	MCF 3	MCF 4	MCF 5	MCF 6	MCF 8	MCF 11	MCF 12
La	20,48	9,85	31,13	36,35	28,69	17,52	10,34	28,40	12,01
Ce	40,12	20,90	47,39	60,88	37,57	29,16	22,33	57,41	25,26
Pr	4,57	2,50	6,50	8,05	7,09	4,49	2,56	5,99	2,43
Nd	18,12	9,96	25,61	32,53	30,35	18,28	9,98	23,11	7,59
Sm	3,49	2,45	4,76	6,38	6,00	4,64	2,46	3,97	1,01
Eu	0,45	0,13	1,09	1,00	1,08	0,15	0,13	0,67	0,12
Gd	2,70	2,22	3,60	4,88	5,25	4,44	2,22	2,80	0,58
Dy	2,14	2,66	3,02	4,10	4,27	5,37	2,89	2,60	0,60
Ho	0,38	0,49	0,56	0,77	0,81	1,07	0,59	0,48	0,13
Er	1,04	1,44	1,54	2,13	2,10	3,14	1,76	1,40	0,47
Yb	0,97	1,70	1,45	2,13	1,82	3,37	2,05	1,50	0,79
Lu	0,15	0,24	0,21	0,32	0,27	0,49	0,30	0,23	0,14

Avallon granite - (Pierre-Perthuis two-mica granite)					
ppm	MCF 24	MCF 25	MCF 26	PPA 1	PPA 2
La	15,39	21,74	5,85	23,16	21,87
Ce	31,96	45,60	12,48	46,66	46,96
Pr	3,70	5,19	1,38	5,34	5,54
Nd	15,10	20,60	5,55	21,10	22,82
Sm	3,51	4,46	1,30	4,69	5,26
Eu	0,48	0,53	0,21	0,53	0,54
Gd	2,64	3,17	1,06	3,56	3,89
Dy	1,50	1,68	0,87	2,07	2,09
Ho	0,21	0,23	0,14	0,29	0,29
Er	0,49	0,52	0,37	0,69	0,67
Yb	0,41	0,42	0,40	0,57	0,54
Lu	0,06	0,06	0,05	0,08	0,08

Supplementary data 2: REE contents of granites from the Morvan Massif (Avallon granite, Settons and Luzy batholiths)

Résumé:

L'étude géochimique des éléments majeurs et traces combinés aux isotopes radiogéniques et aux isotopes stables a permis de discerner les différentes sources possibles des éléments chimiques à l'origine des minéralisations de fluorine, de barytine, de galène, de pyrite et de quartz. Les principaux résultats sont les suivants :

- 1) L'origine météorique de l'eau a été identifiée par l'analyse des isotopes stables de l'oxygène sur les différentes générations de quartz des gisements de Pierre-Perthuis, Courcelles-Fré moy et Antully. Les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ du fluide sont comprises entre -9‰ et 0 ‰ pour les gisements carbonatés et entre -4 ‰ et +4 ‰ pour le gisement gréseux d'Antully. Les isotopes de l'oxygène sur les minéralisations de la dernière génération de barytine vont dans le même sens. L'enrichissement en ^{18}O pour les signatures isotopiques de l'oxygène du quartz à Antully résulte très probablement de l'interaction des eaux météoriques avec la calcite et les feldspaths de l'encaissant gréseux.
- 2) La distribution des valeurs isotopiques du strontium et du néodyme dans la fluorine met en évidence l'implication potentielle de deux sources principales granitique et sédimentaire, sans pouvoir les discriminer l'une de l'autre de manière rigoureuse.
- 3) Les rapports isotopiques du plomb dans les cristaux de galène sont très radiogéniques ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.71$ à 19.09) et montrent l'implication d'une source granitique homogène à l'échelle du Massif Central.
- 4) L'étude des minéraux majeurs des granites du Morvan (biotite, chlorite, muscovite) a permis de privilégier la biotite en tant que source potentielle du fluor.
- 5) Les valeurs isotopiques du soufre dans la galène ($\delta^{34}\text{S} = -38$ à -10.9 ‰) mettent en évidence l'intervention de bactéries sulfato-réductrices dans un environnement sédimentaire. Les valeurs de la barytine ($\delta^{34}\text{S} = 17$ à 18.5 ‰), renforcent l'hypothèse d'une source sédimentaire pour le soufre, comparables aux valeurs connues dans les roches sédimentaires du Trias.

A partir de cette étude géochimique et des résultats précédents (Chap. 2 et 3), un modèle métallogénique de mise en place des minéralisations stratiformes de fluorine est proposé : au Crétacé inférieur, le soulèvement des bordures du bassin de Paris génère un gradient hydraulique susceptible de provoquer la mise en charge d'eaux météoriques en bordure de bassin, s'infiltrant à travers le socle en profondeur (2 à 5 km, peut-être plus). Les fluides hydrothermaux ascendants riches en fluor, remontent jusque dans les encaissants carbonatés. La dissolution des carbonates va provoquer un enrichissement du fluide en calcium, et permettre la précipitation de la fluorine dans les roches du Trias du bassin de Paris, au niveau de la discordance socle/couverture.

ARTICLE 4 - $\delta^{44}\text{Ca}$ ratio in stratabound fluorite deposits in Burgundy (France): tracing fluid origin and/or fractionation processes

La composition isotopique du calcium de dix échantillons de fluorine géodique des gisements de Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne et Antully a été déterminée. La compréhension des mécanismes contrôlant la variation des compositions isotopiques du calcium dans les cristaux de fluorine est limitée à l'absence d'étude publiée sur la fluorine comparée aux rares études existantes consacrées aux isotopes du calcium dans les cristaux naturels de calcite. L'origine du fractionnement isotopique du calcium pour les polymorphes CaCO_3 (aragonite et calcite) est contrôlée par la maille du réseau cristallin et la température (Gussone et al., 2005). Une corrélation positive entre le $\delta^{44}\text{Ca}$ et la température a été montrée par Nägler et al. (2000) et Hippler et al. (2002). Cependant les processus de fractionnement dans la calcite sont encore controversés avec certaines études suggérant un fractionnement négligeable (Holmden, 2009).

Les résultats de ce travail sont présentés sous la forme d'un résumé étendu soumis pour le 11^{ème} congrès international Applied Isotope Geochemistry 2015. Cette première étude préliminaire présente les variations isotopiques du calcium dans les cristaux de fluorine en regard des isotopes radiogéniques du strontium et de certains éléments traces tels le sodium et le strontium. L'objectif étant de s'interroger sur les différents processus à l'origine des compositions isotopiques du calcium dans la fluorine.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Procedia Earth and Planetary Science 13 (2015) 129 – 133

Procedia
 Earth and Planetary Science

11th Applied Isotope Geochemistry Conference, AIG-11 BRGM

$\delta^{44}\text{Ca}$ of stratabound fluorite deposits in Burgundy (France): tracing fluid origin and/or fractionation processes

Morgane Gigoux^{a, b*}, Philippe Négrel^b, Catherine Guerrot^b, Benjamin Brigaud^a,
 Guillaume Delpech^a, Maurice Pagel^a, Thierry Augé^b,

^aUniversité Paris-Sud, UMR CNRS/UPS Géosciences Paris Sud (GEOPS), Bât. 504, 91405 Orsay, France^bBRGM, 3 Avenue C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 02, FRANCE

Abstract

Combined Sr and Ca isotopic tracers have been applied to stratabound fluorite deposits in the central part of Burgundy (France). These deposits are spatially related to an unconformity between a Palaeozoic granitic and metamorphic basement and Late Triassic sediments. The aim of this work is to trace the origin of fluid(s) from which stratabound fluorite deposits formed. We suggest that the variations of the $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ in fluorite (-0.1 to +0.2‰ relative to seawater sw) could be explained by 1) precipitation from a fluid dominated by a Ca isotopic signature similar to that of seawater (calcite or dolomite dissolution from the host rock) and a Sr isotopic ratio higher than seawater (granitic basement) and involves no fractionation, the preferred scenario or 2) crystallization from a fluid with a low $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ (carbonate and silicate sources) involving fractionation processes.

© 2015 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Peer-review under responsibility of the scientific committee of AIG-11.

Keywords: Stratabound fluorite deposits, Ca isotopes, Sr isotopes, Burgundy, Morvan

1. Introduction

In France, stratabound fluorite deposits occur at the unconformity between crystalline basement of granites and metasediments and Mesozoic sandstone, conglomerate and carbonate rocks in the central part of Burgundy. They constitute a noticeable fluorite (CaF_2) reserve (5.5 Mt) within six deposits around the Morvan Massif (Fig. 1). Recent studies suggest that stratabound barite-fluorite deposits in the Mesozoic sediments around the Northern Massif Central and in Poitou areas are probably formed by to fluid flow during Late Jurassic¹ and Early Cretaceous (Sm-Nd age of $130 \pm 15 \text{ Ma}$ ²). In this region, chemical, radiogenic (Nd, Sr)^{2,3} and stable isotopic (C, O, S) tracers

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)676497489; fax: +33 (0)169154880

E-mail address: morgane.gigoux@u-psud.fr

have been applied together with a detailed paragenetic sequence determination for tracing the origin of fluorite deposits and determine their age². In the present study, Ca isotopes in fluorite were measured in order to provide an additional tool for deciphering the origin of fluids⁴.

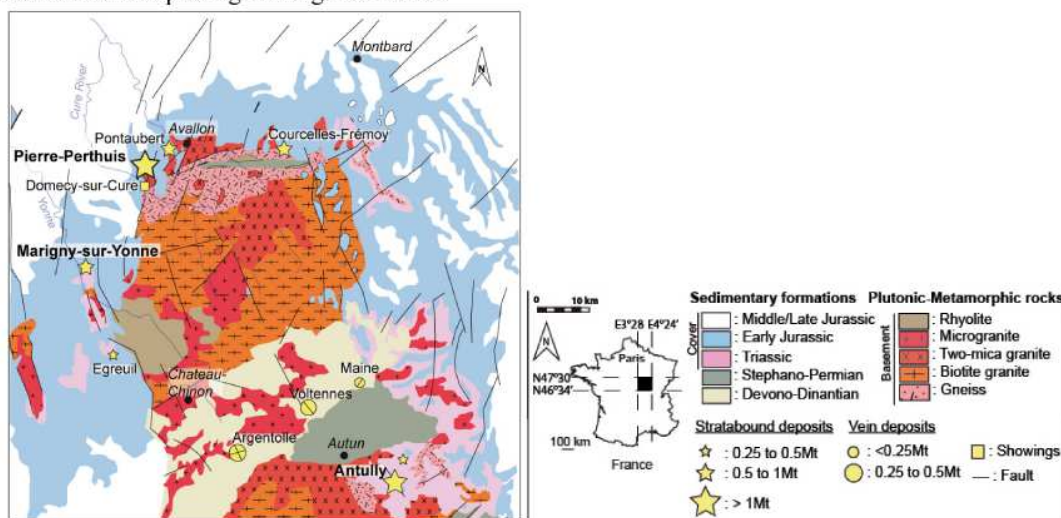


Fig. 1. Location map of stratabound fluorite deposits around the Morvan Massif (from ref. 2 and 3.).

2. Samples and analytical methods

Three fluorite deposits (Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne and Antully) and one showing (Domècy-sur-Cure), previously described in Gigoux et al.^{2,3}, were investigated in this study (Fig. 1). These deposits are located around the crystalline Morvan Massif, which is bounded by Mesozoic sedimentary deposits. The fluorite deposits are hosted in Late Triassic dolomite at Pierre-Perthuis, Domècy-sur-Cure and Marigny-sur-Yonne and Late Triassic sandstone at Antully. These stratabound fluorite deposits or showing are spatially related to an unconformity between the basement and the Late Triassic sediments. Four fluorite samples (PP4, PP5, RP3A and RP3B) were collected at Pierre-Perthuis, along the Cure River, one at the Domècy-sur-Cure (1515), two at Marigny-sur-Yonne (LH164 and LH164a) and three at Antully (LM6b, LM6b' and LM6b'-1). In fluorite stratabound deposits, the general paragenetic sequence is (1) sulfides (2) euhedral fluorite /barite (3) quartz (4) sulfides (5) geodic fluorite/barite (6) quartz (7) azurite/malachite and (8) iron oxi-hydroxides. Sr and Ca isotopes were measured by Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) on the geodic fluorite stage from Pierre-Perthuis, Marigny-sur-Yonne and Antully deposits and from the Domècy-sur-Cure showing (BRGM Isotope laboratories). The fluorite samples were dissolved using ultrapure 12N HCl in Teflon beakers, after complete dissolution and evaporation, the dry residue was recollected in 8 to 10 ml of HNO₃. One aliquot was used for trace element analyses and one for isotopic analyses. The Ca, Sr and Na contents were analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement LCSE, Gif -sur-Yvette). For Ca isotope analyses, as fluorite is a calcium-bearing mineral, no further purification was done. A ⁴²⁻⁴⁸Ca double spike was added to a sample aliquot of 2 µg Ca. External reproducibility is 0.04‰ (2σ_m) based on replicate analysis of seawater and NBS915a. The ^{44/40}Ca isotopes ratios are represented as δ⁴⁴Ca values and are reported compared to seawater (SW).

3. Major and trace elements

The fig. 2A displays the variation of Sr versus Na contents. A large range by a factor of variation of around 4 is observed for Na between the lowest value of 277 µg g⁻¹ observed in Pierre-Perthuis and the highest, close to 830 µg g⁻¹ observed in Antully fluorite crystals. The co-variation of these two elements in the 10 analyzed fluorite samples is significant, according to the 95% confidence interval (grayed area) and R² Pearson's coefficients close to 0.76. Fluorite from the Antully deposit has higher Na and Sr concentrations, while those from Pierre-Perthuis

deposit are lower. The concentrations of Sr and Na are fairly variable in Antully and Marigny-sur-Yonne deposits, they vary greater in the Pierre-Perthuis deposit. Na, as a classical tracer of silicate weathering in many environments, will be used in the following discussion as the Na/Sr or Na/Ca ratios.

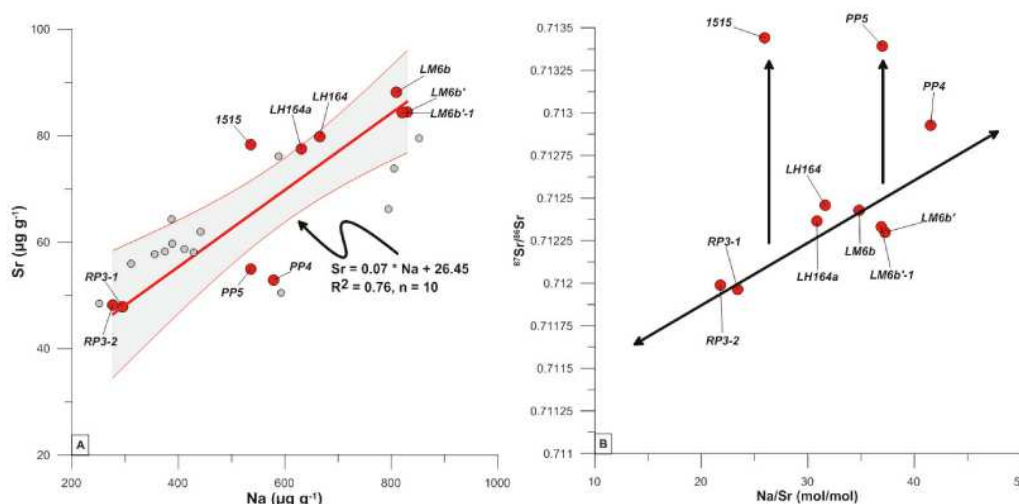


Fig. 2. (A) Plot of Sr vs. Na contents in the fluorite samples (contents in $\mu\text{g g}^{-1}$). The red circles correspond to samples from this study. (B) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Na/Sr ratios (from ref. 2 and 3).

4. Strontium and calcium isotopes

Tracing Ca in the earth's systems (oceanic cycle, weathering, hydrothermal deposits) can be done using indirect proxies such as Sr isotopes since Sr and Ca behave similarly. However, Ca isotopes also directly trace Ca behavior⁴. The $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio has the advantage to be a direct tracer of Ca sources but contrary to Sr isotopes, isotopic fractionation during crystallization may occur.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in fluorite range from 0.71196 to 0.71344³, both extreme values being in the Pierre-Perthuis deposit and Domecy-sur-Cure showing. The range for other samples is very restricted (0.71236 to 0.71246 at Marigny-sur-Yonne and 0.71230 to 0.71243 at Antully). Since the $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ratios of fluorite are very low, the measured Sr isotope ratios represent those of the fluids from which fluorite precipitated. Importantly, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of fluorite never display a seawater isotopic signature ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.712$). With the exception of two samples from the Pierre-Perthuis deposit that are shifted towards higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, the correlation between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Na/Sr ratios could be interpreted as a geochemical fingerprint of fluids from at least two sources (Fig. 2B). The first fluid source is characterized by a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of at least 0.71175 and a Na/Sr ratio of around 20, whereas the second by higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of at least of 0.7129 and Na/Sr ratios of around 50. The most radiogenic values would be mainly controlled by the Sr isotopic composition of fluids that interacted with a crustal source⁵. The radiogenic Sr, leached from Rb-rich rocks (e.g. siliciclastic, granitic rocks) could have been added to less radiogenic Sr derived from the fluorite-bearing Triassic carbonate sediments³. At Antully and Marigny-sur-Yonne, there are no significant differences in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Na/Sr ratios of fluorite, indicating that Sr in these fluorite crystals came from a similar source, which can be a mixing of the two different fluid sources. Contrary to that, the variations in fluorite at Pierre-Perthuis are important and may represent variable fluid sources in this deposit as shown by Soudry et al.⁴ for carbonate fluorapatite formed during the Cretaceous-Eocene period.

The two extreme $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ values are -0.1‰ for fluorite at Antully and +0.2‰ for fluorite at Pierre-Perthuis (Fig. 3A). The $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ values of fluorite agree with a present day or a past seawater isotopic signature ($\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}} = \pm 0\text{‰}$ Fig. 3B). When compared with fluids that could have interacted with different lithologies from the literature⁶⁻⁸, the $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ values of fluorite crystals are always higher. In Fig. 3A, $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ versus Na/Ca ratios display a significant

correlation ($R^2 = 0.88$). As for Sr isotopes, this relationship can be interpreted as a fingerprint of fluid inheritance from at least two sources (e.g. end-members EM1 and EM2) if no fractionation processes occurred⁵. The increase in Na contents corresponds to lower $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ values and thus a predominant role of the EM1 source. Conversely, the higher $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ values and the lowest Na/Ca ratios would trace the EM2 source. We may postulate that EM1 interacted with silicate and EM2 interacted with carbonates but neither the $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ values, nor the Na/Ca and Na/Sr ratios agree with such sources, as shown in Fig. 3B. Another hypothesis relates to the Ca content and its variability in the fluid from which fluorite precipitated. A hydrothermal fluid circulation with typically CaCl_2 -rich brines was identified by the microthermometric study of fluid inclusions in fluorite crystals, such brines have high and variable CaCl_2 concentrations. Assuming that the $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ values of fluorite reflects that of the fluid (e.g. initial fluid A with a $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ between -0.1 and $+0.2\text{‰}$ = observed fluorite; no correction for mineral-fluid fractionation⁶), the $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ values of fluorite cannot be explained by the different lithology end-members. On the other hand, we may postulate that fractionation of ^{44}Ca may account for the observed $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$, such as is observed during calcite precipitation⁹. However the fractionation during calcite precipitation⁶ is opposite to the suggested fluorite fractionation. This is illustrated Fig. 3B by the vertical arrow joining the initial fluid B, where fluid B would result from the interaction between silicate and carbonate sources (e.g. the calcite or dolomite in the host-rocks). However, neither the origin and evolution of the fluid B is well constrained nor the processes leading to Ca isotopic fractionation.

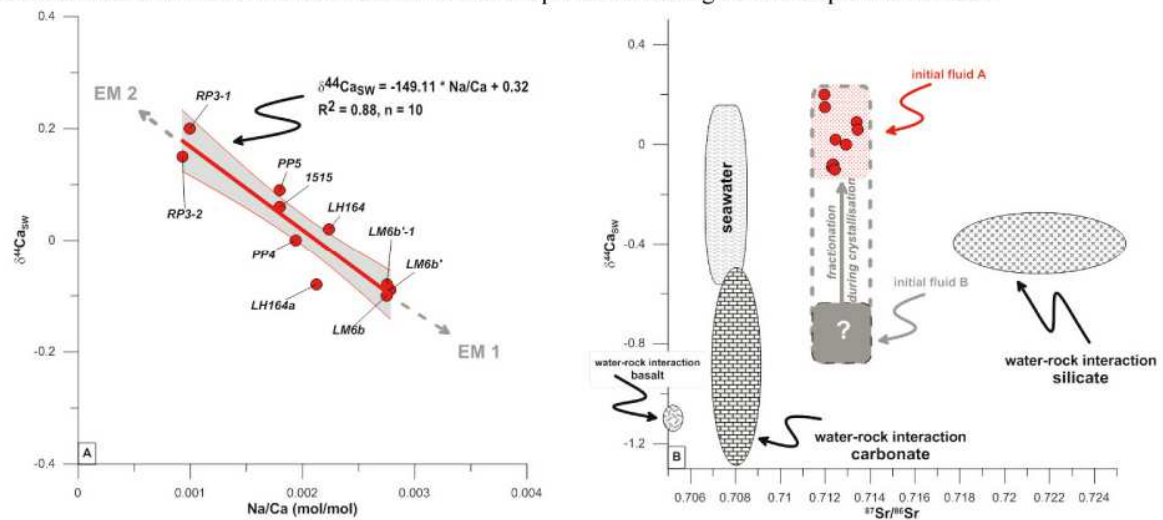


Fig. 3. (A) $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ vs. Na/Ca diagram; EM1 and EM2 are the two fluids end-members; the grayed area is the 95% confidence interval. (B) $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diagram ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from ref. 3), the fields of fluids having interacted with different lithologies are indicated (surface and groundwaters). SW: seawater (from Palaeozoic to modern compositions), $\delta^{44}\text{Ca}$ modern seawater=0‰

5. Summary

The values of $^{44}/^{40}\text{Ca}$ isotope ratios in fluorite from the Burgundy region could originate from two processes. The first involves the dissolution of calcite or dolomite from the host-rocks and suggests that fluorite crystals crystallized from a fluid dominated by a Ca isotopic signature similar to that of seawater and a Sr isotopic ratio higher than seawater (granitic basement), and involves no fractionation. The second involves crystallization from a fluid with a low $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SW}}$ (carbonate and silicate sources) involving fractionation processes. Additional investigations are needed to confirm these preliminary results and explore the Ca isotopes as a useful tool for investigating mineral resources. For this purpose, these processes should be studied in more detail by analysing more fluorite deposits for Ca-Sr isotopes ratios in different geological contexts and through experimental fractionation models of fluid-fluorite crystallisation, under various temperatures, as crystallization of non-stoichiometric fluorite phases seems to be temperature dependant¹⁰.

References

1. Cathelineau, M., Boiron, M.C., Fourcade, S., Ruffet, G., Clauer, N., Belcourt, O., Coulibaly, Y., Banks, D.A., Guillocheau, F. A major Late Jurassic event at the basin/basement unconformity in western France: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context. *Chemical Geology* 2012; **322-323**: 99-120.
2. Gigoux M, Delpech G, Guerrot C, Pagel M, Augé T, Négrel Ph, Brigaud B. Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit. *Mineralium Deposita*, 2015; **50**:455-463.
3. Gigoux M, Brigaud B, Delpech G, Pagel M, Guerrot C, Augé T, Négrel Ph. Stratiform fluorite deposits in the South-eastern part of the Paris Basin (Morvan): paragenetic sequence, trace elements and Sr-Nd isotopes. Proceedings of the 12th SGA Biennial Meeting (SGA 2013), Uppsala, Sweden. Mineral deposit research for a high-tech world. 2013; **2**: 620-623.
4. Soudry D, Segal I, Nathan Y, Glenn CR, Halicz L, Lewy Z, VonderHaar DL. $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope variations in Cretaceous Eocene Tethyan francolites and their bearing on phosphogenesis in the southern Tethys. *Geology* 2004; **32**:389-392.
5. Canals A, Cardellach E. Strontium and sulphur isotope geochemistry of low-temperature barite-fluorite veins of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain): a fluid mixing model and age constraints. *Chem. Geol.* 1993; **104**: 269-280.
6. Holmden C. Ca isotope study of Ordovician dolomite, limestone, and anhydrite in the Williston Basin: Implications for subsurface dolomitization and local Ca cycling. *Chem. Geol.* 2009; **268**: 180-188.
7. Farkaš J, Déjeant, A, Novák, M, Jacobsen S.B. Calcium isotope constraints on the uptake and sources of Ca^{2+} in a base-poor forest: A new concept of combining stable ($^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$) and radiogenic ($\delta^{44}\text{Ca}$) signals. *Geochim.Cosmochim.Acta* 2011; **75**:7031-7046.
8. Tipper ET, Gaillardet J, Galy A, Louvat P, Bickle M.J, Capmas F. Calcium isotope ratios in the world's largest rivers: a constraint on the maximum imbalance of oceanic calcium fluxes. *Global Biogeochem. Cycles* 2010; **24**:<http://dx.doi.org/10.1029/2009GB003574>.
9. Lemarchand, D., Wasseburg, G.J., Papanatiassou, D.A. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004; **68**:4665-4678.
10. Golubev AM, Otroshchenko LP, Sobolev BP. Structural mechanism of the formation of mineral Na-Tveitite- a new type of phase with a fluorite derivative structure in the $\text{NaF-CaF}_2\text{-(Y,Ln)F}_3$ natural system. *Crystallography Reports* 2012; **57**:308-316.

Résumé:

Cette première étude consacrée aux variations des rapports isotopiques du calcium dans les cristaux de fluorine révèle la complexité de l'utilisation directe de ces isotopes en tant que traceurs des fluides minéralisateurs. Les premiers résultats montrent des variations significatives du $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ en fonction du sodium et des compositions isotopiques en strontium des cristaux de fluorine. L'origine des valeurs du $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$ obtenues dans ces cristaux de fluorine (-0.1 to +0.2‰) peuvent résulter de la dissolution de la calcite ou de la dolomite des encaissants carbonatés. Cette hypothèse suggère une précipitation directe des cristaux de fluorine à partir d'un fluide ayant une composition isotopique similaire à l'eau de mer (encaissants carbonatés) sans processus de fractionnement.

Des études expérimentales en laboratoire sur la précipitation de cristaux de fluorine dans différentes conditions de pression et de température seraient nécessaires à la compréhension des variations des rapports isotopiques du calcium dans la fluorine.

Chapitre 5

Synthèse et conclusion

Chapitre 5 : Synthèse et conclusion

L'objectif de ce travail était de déterminer l'origine et l'âge des gisements stratiformes de fluorine liés spatialement à une discordance au sud-est du bassin de Paris et en Bourgogne, et d'améliorer la compréhension des divers mécanismes de mise en place des minéralisations pour ce type de gisements en proposant un nouveau modèle métallogénique. Cette étude a bénéficié d'une approche multidisciplinaire intégrée avec des informations géochronologiques, pétrographiques, minéralogiques et géochimiques élémentaires et isotopiques. La confrontation des différents résultats apportés au regard des travaux antérieurs conduit à certaines réflexions majeures.

- Les premiers résultats exposés dans le deuxième chapitre de ce manuscrit sont consacrés à l'âge des minéralisations et apportent une nouvelle conception du modèle de dépôt des minéralisations proposé et admis jusqu'à aujourd'hui pour les gisements stratiformes de fluorine de la bordure du Morvan.

1. Age des minéralisations : modèle syn-sédimentaire vs. modèle épigénétique

Le principal argument évoqué pour étayer le modèle syngénétique d'âge liasique pour les gisements stratiformes de fluorine dans le Morvan, a été la présence de galets remaniés de dolomie, de quartz et de silicifié dans le conglomérat de Moussy dans un affleurement d'âge hettangien (Bois, 1978; Soulé de Lafont et Lhégu 1980. La relation étroite établie entre la silice et la fluorine a été mise en avant afin d'évoquer un âge de dépôt des minéralisations antérieur à l'Hettangien, puisque remobilisées au sein de dépôts plus jeunes (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). A partir de cet argument, les auteurs ont évoqué la mise en place des minéralisations de fluorine de manière quasi-simultanée avec celle de l'encaissant carbonaté. Cependant, d'après Bois (1978) aucun galet minéralisé présentant de la fluorine n'a été observé dans ce conglomérat. Seule la présence de pyrite sur les bordures des galets a été décrite, n'impliquant en rien une minéralisation strictement antérieure. La présence de plusieurs phases de silicifications et de pyrite dans les galets du conglomérat de Moussy a été confirmée

par l'observation d'échantillons d'un sondage BRGM (Chap.3). Une phase de silicification antérieure à la formation du conglomérat a bien été identifiée associée à de la dolomie au sein de galets émoussés mais aucune minéralisation de fluorine n'a été observée dans ces galets. Cette association dolomie-silice provient très certainement de l'Assise de Chitry silicifiée sous-jacente au conglomérat, érodée et remobilisée à la fin du Trias-début de l'Hettangien, avant la formation proprement dite du conglomérat. Il faut donc envisager ici une silicification précoce au cours de l'histoire diagénétique de l'Assise de Chitry. Cependant aucune observation minéralogique ne permet d'établir une relation directe entre cette phase de silice et la minéralisation en fluorine.

Des contrôles paléostratigraphiques sont également évoqués en faveur du modèle syn-génétique, avec la mise en place des gisements stratiformes en bordure des lagunes et/ou aux flancs de petits hauts fonds internes aux lagunes (Soulé de Lafont et Lhégu, 1980). Selon les auteurs, cette position est en adéquation avec le début de la transgression hettangienne, avec une position des gisements le long de la paléo-côte autour du Morvan, qui forme alors un îlot.

D'après la paragenèse générale établie dans ce travail, la présence notable de karstification est incompatible avec le modèle syn-génétique. La formation de cavités karstiques implique en effet que les sédiments triasiques qui se sont déposés aient déjà subi une diagenèse et une cimentation avancées. Ces observations renforcent donc l'idée d'un modèle épigénétique pour les gisements stratiformes de fluorine de Bourgogne.

Néanmoins, il est important de préciser que la datation d'âge Crétacé inférieur concerne la dernière phase de fluorine géodique de Pierre-Perthuis, et que les premières phases microcristalline et automorphe n'ont pas été contraintes dans le temps, seulement d'un point de vue chronologie relative dans la paragenèse générale.

Dans le bassin de Paris, des circulations d'eaux météoriques associées aux soulèvements et aux émergences des bordures du bassin au cours de Crétacé inférieur pourraient être à l'origine d'une importante phase de cimentation au sein des calcaires jurassiques (Brigaud et al., 2009 ; Vincent et al., 2007). La précipitation abondante de ciments de nature carbonatée est attribuée à la quantité importante de CaCO_3 dans les fluides lors de la karstification des carbonates du Jurassique de la bordure NE du bassin de Paris au cours du Crétacé inférieur (Brigaud et al., 2009). Au cours du Crétacé inférieur, la surrection des bordures du bassin de Paris crée une différence d'altitude avec le cœur du bassin permettant la mise en place de paléo-circulations hydrologiques à travers le bassin. Des minéralisations de fluorine ont été reconnues également au sein de ces carbonates jurassiques suggérant des migrations de fluides hydrothermaux mélangés à l'aquifère du Trias circulant à travers des réseaux de fractures liées à la phase extensive Oligocène (Brigaud et al., 2009 ; Carpentier et al., 2014).

Des formations d'altérites supergènes sont reconnues dans le bassin de Paris au Crétacé inférieur et à l'Eocène. Des études sur des profils d'altération dans le socle cristallin suggèrent la présence d'un horizon fissuré horizontal de 50 à 100 m de puissance, qui pourrait résulter du gonflement des biotites par hydroxylation au cours du stade précoce d'altération (Wyns et al., 2003, Lachassagne et al., 2011). Ces mécanismes entraînent une forte contrainte sur les propriétés physiques de ces horizons impactant les propriétés hydrogéologiques du socle. A Pierre-Perthuis, l'aspect physique du granite n'est pas contraint en profondeur, mais la présence d'un réseau de fractures horizontales et verticales a été observée sur le terrain au niveau de l'arène granitique. Lors de la mise en circulations des fluides au cours du Crétacé inférieur, le transport des fluides a pu être largement facilité par ce réseau de fissures horizontales, entraînant la migration horizontale des fluides le long de la discordance socle/couverture.

2. Contraintes litho-stratigraphiques et processus de mise en place de la fluorine

L'étude pétrographique détaillée de chacun des gisements a permis de mettre en évidence des processus de minéralisations communs, dans des environnements sédimentaires différents

carbonatés et gréseux. Deux séquences minérales majeures de type « fluorine-barytine-quartz » précédées chacune par un stade de dissolution/karstification sont identifiées au cours de la diagenèse des carbonates et des grès encaissants. Le processus débute donc par une création d'espaces poreux dans les horizons porteurs sédimentaires, créant une porosité et perméabilité secondaires allant de l'échelle centimétrique (géodes) à pluri-métrique (cavités). Cette création d'espace est produite par un événement de dissolution affectant les phases carbonatées dans chacun des environnements : de la dolomite à Pierre-Perthuis et Marigny-sur-Yonne, de la calcite à Courcelles-Frémy, et du ciment calcitique dans les grès d'Antully. La première séquence est plutôt caractérisée par un processus de remplacement sans création de vide (pseudomorphose des oolites ou cristallisation de cubes isolés dans la matrice). Les phases carbonatées sont alors remplacées par les premières minéralisations de fluorine microcristalline et automorphe en cube. Néanmoins, quelques vides géodiques sont bouchés par des cristaux de fluorine de cette première génération. Le deuxième événement de dissolution est observé avec la formation de vides comblés par les dernières minéralisations principalement de type géodiques. Les cristaux de fluorine de la deuxième séquence se composent principalement d'un remplissage de la porosité secondaire. Quelques cristaux sont observés en surcroissance des premières générations dans la matrice, ce qui implique que localement un processus de remplacement existe. Une quantité importante de calcium issue de la dissolution de carbonate va participer à la formation de la fluorine (CaF_2).

Minéralisations de fluorine au centre du bassin de Paris

Au cœur du bassin de Paris, les formations des Grès de Chaunoy et des Dolomies Sommitales sont aujourd'hui exploitées pour la production d'huile par la Société Vermilion Energy. Des échantillons issus des forages profonds du bassin de Paris, prélevés au sein de ces formations gréseuses et dolomitiques montrent la présence de minéralisations de sulfures et de sulfates à plus de 2000 m de profondeur (Chap. 3). La minéralisation est composée de pyrite, galène, marcassite et barytine associée

à la micro-dolomite fracturée. Ces indices minéralisés identifiés à grande profondeur au cœur du bassin de Paris sont des arguments supplémentaires en faveur de circulations hydrothermales profondes au cours de l'histoire du bassin. A partir de l'étude du forage profond de Sancerre-Couy, des eaux dans les grès hettangiens à environ 550 m et sous les grès du Trias à environ 830 m ont été identifiées, étant en équilibre avec le gypse et sursaturés vis à vis de la calcite et de la fluorine (Lorenz et Weber, 1987). Les contraintes litho-stratigraphiques et pétrographiques des minéralisations de fluorine de ce travail pourraient être utilisées dans le cadre de nouvelles prospections de ces minéralisations en profondeur, aujourd'hui retrouvées aux affleurements.

3. Moteur et origine des fluides minéralisateurs : paléo-circulations à travers le bassin de Paris

Le modèle métallogénique proposé pour la mise en place des minéralisations stratiformes de fluorine dans ce travail (Chap. 4, Fig. 18) est différent de ceux proposés par Nigon (1988) qui évoquait notamment, la compaction des formations argileuses en tant que moteur pour l'expulsion des eaux connées des argiles, source du fluor dans le bassin sédimentaire (Chap. 1, Fig. 21). Dans ce travail, le modèle proposé est le suivant :

Au cours du Crétacé inférieur, l'ouverture du Golfe de Gascogne entraîne des phénomènes de soulèvements locaux au niveau du Poitou et des Ardennes. L'évolution du bassin de Paris en système compressif induit la formation d'un synclinal avec soulèvement des bordures du bassin, associé à une continentalisation des dépôts (Guillocheau et al., 2000). La pente générée entre les bordures et le centre du bassin de Paris est suffisante pour engendrer un gradient hydraulique décisif pour la mise en charge d'eaux météoriques. Des paléo-altérations superficielles des sols ont également été reliées à des élévations topographiques locales et des phénomènes de ruissellements intenses suggérés au cours du Crétacé inférieur en France (Thiry et al., 2006). L'intensité des altérations observées dans le bassin de Paris est dépendante de la topographie des bordures de la gouttière wealdienne, formée au niveau du bassin de Paris au Crétacé inférieur (Thiry et al., 2006). Les circulations fluides au cours du Crétacé

inférieur sont généralisée jusque sur les bordures du Massif Londres-Brabant avec la circulation d'eaux météoriques évoquée dans les calcaires jurassiques au centre de l'Angleterre (Plateforme des Midlands ; Hendry, 2002). Ces paléo-circulations en bordure du bassin de Paris ont très probablement atteint le centre du bassin, au niveau des roches du Dogger et du Malm, avec un apport conséquent de carbonates, nécessaires à la cimentation des calcaires jurassiques (Vincent et al., 2007 ; Brigaud et al., 2009).

L'origine météorique de l'eau a été montrée par les isotopes stables de l'oxygène sur les minéralisations de quartz et de barytine. La détermination des températures des fluides responsables des minéralisations de fluorine par microthermométrie des inclusions fluides confirme l'existence de fluides circulant en déséquilibre thermique avec la température estimée des sédiments du sud-est du bassin de Paris (65°C) au cours du Crétacé inférieur. La circulation de fluides hydrothermaux en profondeur (2 à 5 km, peut-être plus) est ainsi démontrée.

Les chemins de migration des fluides sont très probablement les accidents tectoniques majeurs associés à des réseaux de failles en profondeur. Les minéralisations économiques des filons de fluorine au cœur du Morvan (Votennes, Maine, Argenteuil) sont une preuve incontestable de paléo-circulations à travers de grands accidents régionaux à un moment donné de l'histoire métallogénique régionale. C'est pourquoi il serait judicieux de dater ces minéralisations par la méthode Sm-Nd. L'altération importante d'une partie du sommet de l'unité granitique, au niveau de la discordance, avec la présence de réseaux de fissures verticales et horizontales, identifiées tout particulièrement à Pierre-Perthuis, a également favorisé le passage de fluides à travers l'unité granitique supérieure. Cette discontinuité a très probablement joué un rôle déterminant dans la circulation et la remontée des fluides hydrothermaux venant du socle dans les premiers dépôts sédimentaires du Trias. En effet, le refroidissement de ces fluides au niveau des dépôts sédimentaires a provoqué la dissolution massive des encaissants carbonatés impliquant un enrichissement local des fluides en calcium. La rencontre de ces

fluides hydrothermaux riches en fluor avec les encaissants riches en calcium, associés à des différences de températures notoires, est la clé de la précipitation de la fluorine. Il est important de noter que les deux éléments fluor et calcium ne proviennent pas de la même source.

Cette étude pluridisciplinaire a ainsi permis d'éclaircir une partie complexe de l'histoire diagénétique du sud-est du bassin de Paris impactée par l'histoire de la mise en place des minéralisations économiques stratiformes de fluorine au cours du Crétacé inférieur au sein des premiers dépôts sédimentaires mésozoïques. Elle permet de mettre en évidence la remontée de fluides hydrothermaux au Crétacé inférieur fournissant une nouvelle contrainte temporelle et un nouvel apport dans la compréhension du fonctionnement des paléo-circulations fluides au cours de la diagenèse du bassin de Paris.

BIBLIOGRAPHIE

Alm E, Huhma H, Sundblad K (2005). Preliminary Palaeozoic Sm-Nd ages of fluorite-calcite-galena veins in the southeastern part of the Fennoscandian Shield. ISSN 1402-3091, SKB Rapport R-04-27.

André G (2003). Caractérisation des déformations méso-cénozoïques et des circulations de fluides dans l'Est du bassin de Paris. Thèse de doctorat, Nancy, 311 p.

Aquilina L, Boulvais P, Mossman JR (2011). Fluid migration at the basement/sediment interface along the margin of the Southeast basin (France): implications for Pb-Zn ore formation. *Mineralium Deposita*, 46: 959-979.

Aubert D, Stille P, and Probst A (2001). REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 65: 387-406.

Bächler D, Kohl T, Rybach L (2003). Impact of graben-parallel faults on hydrothermal convection-Rhine Graben case study. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28: 431-441.

Banks NG (1973). Biotite as a source of some of the sulfur in porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 68: 697-708.

Barbarand J, Quesnel F, Pagel M (2013). Lower Paleogene denudation of Upper Cretaceous cover of the Morvan Massif and southeastern Paris Basin (France) revealed by AFT thermochronology and constrained by stratigraphy and paleosurfaces. *Tectonophysics* 608: 1310-1327.

Barbin V et Schvoerer M (1997). Cathodoluminescence et géosciences. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, 325, II :157-169.

Basuki NI, Spooner ETC, (2004). A review of fluid inclusions temperatures and salinities in Mississippi Valley-type Zn-Pb deposits: Identifying thresholds for metals transport. *Exploration and Mining Geology*, 11: 1-17.

Bau M, Dulski P (1995). Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119: 213-223.

Baubron JC, Jébrak M, Joannès C, Lhégu J, Touray JC, Ziserman A (1980). Nouvelles datations K/Ar sur des filons à quartz et fluorine du Massif Central français. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 290: 951-953.

Baubron JC, Lhégu J, Rostan J, Turco G. (1985). Ages et caractères de deux épisodes à fluorine du district provençal (Tannaron-Estérel). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, II*, 11: 511-513.

BinMerdhah AB, Yassin AAM, Muherei MA (2010). Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. *Journal of petroleum Science and Engineering*, 70: 79-88.

Bodnar RJ, and Bethke PM (1984). Systematics of stretching of fluid inclusions I: fluorite and sphalerite at 1 atm confining pressure. *Economic Geology*, 79: 141-161.

Boirat JM (1980). Nouvelles observations sur le gisement stratiforme de fluorine et de barytine de Courcelles-Fré moy (Côte-d'Or). Note BRGM n°627.

Boiron MC, Cathelineau M, Richard A (2010). Fluid flow and metal deposition near basement/cover unconformity: lessons and analogies from Pb-Zn-F-Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits. *Geofluids* 10: 270-292.

Boiron MC, Cathelineau M, Banks DA, Buschaert S, Fourcade S, Coulibaly Y, Michelot JL, Boyce A (2002). Fluid transfers at a basement/cover interface Part II. Large-scale introduction of chlorine into the basement by Mesozoic basinal brines. *Chemical Geology*, 192: 121-140.

Bois M (1978). La base de la transgression mésozoïque sur la bordure ouest et nord du Morvan. Thèse de 3^{ème} cycle, Dijon, 223 p.

Boni M, Iannace A, Köppel V, Hansmann W, Früh-Green G (1992). Late to post-Hercynian hydrothermal activity and mineralization in SW Sardinia. *Economic Geology*, 87: 2113-2137.

Brannon JC, Cole CC, Podosek FA, Ragan VM, Coveney Jr RM, Wallace MW, Bradley AJ (1996). Th-Pb and U-Pb dating of ore-stage calcite and Paleozoic fluid flow. *Science* 271: 491-493.

Brigaud B, Durlot C, Deconinck JF, Vincent B, Thierry J, Trouiller A (2009). The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: Impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology*, 222: 161-180.

Brockamp O et Clauer N (2005). A km-scale illite alteration zone in sedimentary wall rocks adjacent to a hydrothermal fluorite vein deposits. *Clay Minerals*, 40: 245-260.

Bühn B, Schneider J, Dulski, P, Rankin AH (2003). Fluid-rock interaction during progressive migration of carbonatitic fluids, derived from small-scale trace element and Sr, Pb isotope distribution in hydrothermal fluorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 4577-4592.

Bulnaev KB (2006). Fluorine-beryllium deposits of the Vitim Highland, western Transbaikal region: mineral types, localization conditions, magmatism, and age. *Geology of Ore Deposits* 48: 277-289.

Burnol L, Lhégu J (1957). Chitry-les-Mines (Nièvre). Rapport d'ensemble BRGM. A. 1273, 194 p.

Caillère S, Kraut F, Horon O, Lefavrais-Raymond A, Rouire J (1968). Notice explicative, carte géologique France (1/50000), feuille Quarré-les-Tombes (467). Orléans : BRGM, 8 p.

Canals A, Cardellach E, Rye DM, Ayora C (1992). Origin of the Atrevida Vein (Catalonian Coastal Ranges, Spain): Mineralogic, fluid inclusion and stable isotope study. *Economic Geology*, 87: 142-153.

Canals A, Cardellach E (1993). Strontium and sulphur isotope geochemistry of low-temperature barite-fluorite veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain): a fluid mixing model and age constraints. *Chemical Geology*, 104: 269-280.

Cardellach E, Canals A, Grandia F, (2002). Recurrent hydrothermal activity induced by successive extensional episodes: the case of the Berta F-(Pb-Zn) vein system (NE Spain). *Ore Geology Reviews* 22: 133-141.

Carpentier C, Brigaud B, Blaise T, Vincent B, Durllet C, Boulvais P, Pagel M, Hibsich C, Yven B, Lach P, Cathelineau M, Boiron MC, Landrein P, Buschaert S (2014). Impact of basin burial and exhumation on Jurassic carbonates diagenesis on both sides of a thick clay barrier (Paris Basin, NE France). *Marine and Petroleum Geology* 53: 44-70.

Carrat HG (1969). Evolution de la granitisation et du volcanisme dans le Morvan. *Bulletin de la Société Géologique de France* (7), vol. XI, 4: 574-587.

Carrat HG (1971). Relation entre la structure des massifs granitiques et la distribution de l'uranium dans le Morvan. *Mineralium Deposita*, 6: 1-22.

Cathelineau M, Boiron MC, Fourcade S, Ruffet G, Clauer N, Belcourt O, Coulibaly Y, Banks DA, Guillocheau F (2012). A major Late Jurassic event at the basin/basement unconformity in western France: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar dating, fluid chemistry, and related geodynamic context. *Chemical Geology*, 322-323: 99-120.

Cathelineau M, Boiron MC, Tuduri J (2011). Fluides et genèse des concentrations minérales. *Géosciences*, 13: 56-63.

Cathelineau M, Boiron MC (2010). Downward penetration and mixing of sedimentary brines and dilute hot waters at 5 km depth in the granite basement at Soultz-sous-Forêts (Rhine graben, France). *Comptes Rendus Geosciences*, 342: 560-565.

Chantraine J, Autran A, Cavelier C (1996). Carte géologique de la France à l'échelle du 1/1000000, 6^{ème} édition, BRGM, Orléans.

Cheilletz A, Gasquet D, Filali F, Archibald DA, Nespolo M (2010). A late Triassic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age for the El Hammam high-REE fluorite deposit (Morocco): mineralization related to the Central Atlantic Magmatic Province?. *Mineralium Deposita* 45: 323-329.

Chesley JT, Halliday AN, Kyser TK, Spry PG (1994). Direct dating of Mississippi Valley-Type mineralization: use of Sm-Nd in fluorite. *Economic Geology* 89: 1192-1199.

Chesley JT, Halliday AN, Scrivener RC (1991). Samarium-neodymium direct dating of fluorite mineralizations. *Science*, 252: 949-951.

Clauer N, Zwingmann H, Chaudhuri S (1996). Isotopic (K-Ar and oxygen) constraints on the extent and importance of the Liassic hydrothermal activity in Western Europe. *Clay minerals* 31: 301-318.

Clauer N, Liewig N, Ledesert B, Zwingmann H (2008). Thermal history of Triassic sandstones from the Vosges Mountains-Rhine Graben rifting area, NE France, based on K-Ar illite dating. *Clay Minerals*, 43: 363-379.

Combes A (1987). Synthèse du Morvan. Rapport BRGM, 87 DAM 026 OP4, 242 p.

Couchot JP, Lhégu J, Paquier J (1966). Résultats d'ensemble de la prospection de la couverture secondaire du Morvan et du Charolais. Rapport BRGM, DRMM 66 A-4, 425 p.

Courel L (1970). Trias et Rhétien de la bordure N-E du Massif Central français. Thèse de 3^{ème} cycle, Dijon, 303 + 246 pp.

Claypool GE, Holser WT, Kaplan IR, Sakai H, Zak I (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28: 199-260.

Davaine JJ (1980). Les croûtes silico-fluorées mésozoïques du Bazois, description et modèle d'évolution. *Mémoire BRGM 104*: 211-241.

De Baar HJW, Bacon MP, Brewer PG, and Bruland KW (1985). Rare earth elements in the Atlantic and Pacific Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1943-1959.

De Launay L (1913). *Traité de métallogénie, gîtes minéraux et métallifères. Gisements, recherche, production et commerce des minéraux utiles et minerais, description des principales mines*. 3 volumes, Paris, C. Béranger.

De Wever P, Guillocheau F, Reynaud JY, Vennin E, Robin C, Cornée A, Rouby D (2002). Deux siècles de stratigraphie dans le bassin de Paris. *Comptes Rendus Palevol*, 1: 399-414.

Delfour J, Guerrot C (1997). Age Viséen inférieur du microgranite de Picampoix (Nièvre). Contribution à l'étude du magmatisme carbonifère du Morvan. *Géologie de la France*, 2: 3-12.

Delfour J (1989). Données lithostratigraphiques et géochimique sur le Dévono-Dinantien de la partie sud du faisceau du Morvan (nord-est du Massif central français). *Géologie de la France*, 4: 49-77.

Demars C (1994). Evolution diagénétique, paléofluides et paléothermicité dans les réservoirs du Keuper et du Dogger du bassin de Paris. *INPL Thèse*, Nancy, 394 p.

Dercourt J, Gaetani M, Vrielynck B, Barrier E, Biju-Dural B, Brunet MF, Cadet JP, Crasquin S, Sandulescu M (2000). *Atlas PeriTethys, Palaeogeographical Maps*. CCGM/CGMW, Paris: 24 maps and explanatory notes: I-XX, 269 pp.

Dill HG, Hansen BT, Weber B (2011). REE contents, REE minerals and Sm/Nd isotopes of granite and unconformity-related fluorite mineralization at the western edge of the Bohemian Massif: with special reference to the Nabburg-Wölsendorf District, SE, Germany. *Ore Geology Reviews*, 40: 132-148.

Dill HG, Weber B (2010). Accessory minerals of fluorite and their implication regarding the environment of formation (Nabburg-Wölsendorf fluorite district, SE, Germany), with special reference to fetid fluorite ("Stinkpat"). *Ore Geology Reviews* 37: 65-86.

Dill HG, Weber B, Eigler G, Kaufhold S (2012). The fluorite deposits NE of Regensburg, SE Germany – A mineralogical and chemical comparison of unconformity-related fluorite vein-type deposits. *Chemie der erde* 72: 261-278.

Dommergues JL (2012). Les ammonites hettangiennes de l'ancienne mine de fer de Beauregard (Thoste, Côte-d'Or, France). *Revue de paléobiologie*, 31: 235-265.

Downes, H., Shaw, A., Williamson, B.J., Thirlwall, M.F. 1997. Sr, Nd ϵ_{136} (1997) 99-122 Hercynian granodiorites and monzogranites, Massif Central, France. *Chemical Geology*, 136: 99-122.

Dubois M, Ayt Ougougdal Mohamed, Merre P, Royer JJ, Boiron MC, Cathelineau M (1996). Temperature of paleo- to modern self-sealing within a continental rift basin: the fluid inclusion data (Soultz-sous-Forêts, Rhine graben, France). *European Journal of Mineralogy*, 8: 1065-1080.

Dubois M, Ledésert B, Potdevin JL, Vançon S (2000). Determination of the formation conditions of carbonates in an alteration zone of the Soultz-sous-Forêts granite (Rhine Graben): the fluid inclusions record. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, II, 331: 303-309.

Dulski P (1994). Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350: 194-203.

Durlet C, Jacquin T, Floquet M (1997). Extensional synsedimentary tectonics during Aalenian and Bajocian on the Burgundy High (France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, IIa: Sciences de la Terre et des Planètes, 324: 1001-1008.

Eglinger A, André-Mayer AS, Vanderhaeghe O, Mercadier J, Cuney M, Decrée S, Feybesse JL, Milesi JP (2013). Geochemical signatures of uranium oxides in the Lufilian belt: From unconformity-related to syn-metamorphic uranium deposits during the Pan-African orogenic cycle. *Ore Geology Review*, 54: 197-213.

El-ghali MAK, Morad S, Mansurbeg H, Caja MA, Sirat M, Ogle N (2009). Diagenetic alterations related to marine transgression and regression in fluvial and shallow marine sandstones of the Triassic

Buntsandstein and Keuper sequence, the Paris basin, France. *Marine and Petroleum Geology*, 26: 289-309.

Esteban M, and Taberner C (2003). Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result mixing and/or cooling brines (in proceedings of Geofluids IV). *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79: 355-359.

Evans NJ, Byrne JP, Keegan JT, Dotter LE. (2005). Determination of uranium and thorium in zircon, apatite and fluorite: application to laser (U-Th)/He Thermochronology. *Journal of Analytical Chemistry*, 60: 1159-1165.

Farkaš J, Déjeant A, Novák M, Jacobsen SB (2011). Calcium isotope constraints on the uptake and sources of Ca^{2+} in a base-poor forest: A new concept of combining stable ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) and radiogenic (ϵCa) signals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 75: 7031-7046.

Flügel E (2004). *Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application*, Springer, Berlin, 976 p.

Fontes J et Matray JM (1993). Geochemistry and origin of Formation Brines from the Paris Basin, France. 1. Brines Associated with Triassic Salts. *Chemical Geology*, 109: 149-175.

Fritz B, Jacquot E, Jacquemont B, Baldeyrou-Bailly A, Rosener M, Vidal O (2010). Geochemical modelling of fluid-rock interactions in the context of the Soultz-sous-Forêts geothermal system. *Comptes Rendus Geosciences*, 342: 653-667.

Fryer BJ et Taylor RP (1987). Rare-earth elements distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chemical Geology*, 63: 101-108.

Galindo C, Tornos F, Darbyshire DPF, Casquet C (1994). The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish Central System, Spain): a radiogenic (Nd,Sr) and stable isotope study. *Chemical Geology* 112: 351-364.

Gand G et Demathieu G (2005). Les pistes dinosauroïdes du Trias moyen français : interprétation et réévaluation de la nomenclature. *Geobios*, 38:725-749.

Garven G et Raffensperger JP (1997). Hydrogeology and geochemistry of ore genesis in sedimentary basins. Chapter 4 in *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd ed. Barnes, H.L., Editor. John Wiley & Sons, New York, 125-189.

Garven G, Ge S, Person MA, and Sverjensky DA (1993). Genesis of stratabound ore deposits in the Midcontinent basins of North America. 1. The role of regional groundwater flow: *American Journal of Science*, 293: 497-568.

Gély JP et Hanot F (2014). Le Bassin parisien. Un nouveau regard sur la géologie. *AGBP*, 230 p.

Gigoux M, Delpech G, Guerrot C, Pagel M, Augé T, Négrel P, Brigaud B 2015. Evidence for an Early Cretaceous mineralizing event above the basement/sediment unconformity in the intracratonic Paris Basin: paragenetic sequence and Sm-Nd dating of the world-class Pierre-Perthuis stratabound fluorite deposit. *Mineralium Deposita*, 50: 455-463.

Gigoux M, Brigaud B, Pagel M, Delpech G, Guerrot C, Augé T, Négrel P 2015. Genetic constraints on world-class carbonate- and siliciclastic-hosted stratabound fluorite deposits in Burgundy (France) inferred from mineral paragenetic sequence and fluid inclusion studies. *Ore Geology Reviews*, 72:940-962.

Gleeson SA, Wilkinson JJ, Stuart FM, Banks DA (2001). The origin and evolution of base metal mineralising brines and hydrothermal fluids, South Cornwall, UK. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 65: 2067-2079.

Golubev AM, Otroshchenko LP, Sobolev BP (2012). Structural mechanism of the formation of mineral Na-Tveitite- a new type of phase with a fluorite derivative structure in the NaF-CaF₂-(Y,Ln)F₃ natural system. *Crystallography Reports*, 57: 308-316.

González-Partida E, Carrillo-Chávez A, Grimmer JOW, Pironon J, Mutterer J, Levresse G (2003). Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, Mexico: products of Mississippi Valley type processes. *Ore Geology Reviews*, 23: 107-124.

González-Sánchez F, Camprubí A, González-Partida E, Puente-Solís R, Canet C, Centeno-García E, Atudorei V (2009). Regional stratigraphy and distribution of epigenetic stratabound celestine, fluorite, barite and Pb-Zn deposits in the MVT province of northeastern Mexico. *Mineralium Deposita*, 44: 343-361.

Gourault C (1999). Géologie des gîtes minéraux du Morvan. Minéralisations du socle et de la couverture mésozoïque. Société d'Histoire Naturelle et des amis du muséum d'Autun. ISBN 2-9507359-1-6, 279 p.

Gradstein FM, Ogg JG, Schmitz M, Ogg G (eds) (2012). The Geologic Time Scale 2012. Elsevier, vol 1 and 2, 1444p.

Graupner T, Mühlbach C, Schwarz-Schampera U, Henjes-Kunst F, Melcher F, Terblanche H (2015). Mineralogy of high-field-strength elements (Y, Nb, REE) in the world-class Vergenoeg fluorite deposit, South Africa. *Ore Geology Reviews*, 64: 583-601.

Gromet LP, Dymek RF, Haskin LA, Korotev RL (1984). The "North American composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2469-2482.

Guillocheau F, Allemand P, Bourquin S, Brault N, Friedenberg R, Garcia JP, Gaulier JM, Gaumet F, Grosdoy B, Hanot F, La Strat P, Mettraux M, Nalpas T, Prijac C, Rigollet C, Serrano O, Grandjean G (2000). Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodynamica Acta* 13: 189-246.

Haas JR, Shock EL, Sassani DC (1995). Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molar thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 4329-4350.

Halliday AN, Shepherd TJ, Dickin AP, Chesley JT (1990). Sm-Nd evidence for the age and origin of a Mississippi Valley Type ore deposit. *Letters to Nature*, 344: 54-56.

Hanor JS (1980). Dissolved methane in sedimentary brines: potential effect on PVT properties of fluid inclusions. *Economic geology* 75: 603-71.

Hendry JP (2002). Geochemical trends and palaeohydrological significance of shallow burial calcite and ankerite cements in Middle Jurassic strata on the East Midlands Shelf (onshore UK). *Sedimentary Geology*, 151: 149-176.

Hendry JP, Trewin NH (1995). Authigenic quartz microfabrics in Cretaceous turbidites: evidence for silica transformation processes in sandstones. *Journal of Sedimentary Petrology*, A65: 380-392.

Hitchon B (1995). Fluorite in formation waters, Alberta Basin, Canada. *Applied Geochemistry* 10: 357-367.

Holmden C (2009). Ca isotope study of Ordovician dolomite, limestone, and anhydrite in the Williston Basin: Implications for subsurface dolomitization and local Ca cycling. *Chemical Geology*, 268: 180-188.

Jébrak M (1984). Contribution à l'histoire naturelle des filons (F, Ba) du domaine varisque français et marocain: essai de caractérisation structurale et géochimique des filons en extension et en décrochement. Thèse de doctorat en Sciences, Orléans. Doc BRGM n°99, 510 p.

Jébrak M et Marcoux E (2008). Géologie des gîtes minéraux. Ministère des Ressources Naturelle et de la Faune, Québec, ISBN : 978-2-551-23737-1, 667 p.

Joseph D (1974). Etude géologique et minéralogique des gisements de fluorine de Voltenne et de Maine, (Saône et Loire, France). Thèse de 3^{ème} cycle, 82p.

Joseph D, Bellon H, Derre C, Touray JC (1973). Fluorite veins dated in the 200 million year range at La Petite Verrière and Chavaniac, France. *Economic Geology*, 68: 707-708.

Kaplan IR, and Rittenberg SC (1964). Microbiological fractionation of sulfur isotopes. *Journal of General Microbiology*, 34: 195-212.

Kendrick MA, Burgess R, Patrick RAD, Turner G (2002). Hydrothermal fluid origins in a fluorite-rich Mississippi Valley-Type district: combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the South Pennine Ore Field, United Kingdom. *Economic Geology*, 97: 435-451.

Kinnaird JA, Kruger FJ, Cawthorn RG (2004). Rb-Sr and Sm-Nd isotopes in fluorite related to the granites of the Bushveld Complex. *South African Journal Geology*, 107: 413-430.

Kiryanova EV, Glikin AE (1999). The laws of fluorite and calcite habit formation in terms of the morphogenetic structural-chemical concept. *Journal of Crystal Growth*, 198/199: 697-703.

Lachassagne P, Wyns R, Dewandel B (2011). The fracture permeability of Hard Rock Aquifers is due neither to tectonics, nor to unloading, but to weathering processes. *Terra Nova*, 23: 145-161.

Larson LT, Miller JD, Nadeau JE, Roedder E (1973). Two sources of error in low temperature inclusion homogenization determination, and corrections on published temperature for the East Tennessee and Laisvall deposits. *Economic Geology*, 68: 113-116.

Leach DL (1980). Nature of mineralizing fluids on the barite deposits of central and southeast Missouri. *Economic Geology*, 75: 1168-1180.

Leach DL, Bradley D, Lewchuk MT, Symons DTA, De Marsily G, Brannon J (2001). Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research. *Mineralium Deposita*, 36: 711-740.

Leach DL, Taylor RD, Fey DL, Diehl SF, Saltus RW (2010). A deposit Model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores. Scientific USGS report 2010-5070-A.

Leach DL, Bradley DC, Huston D, Pisarevsky SA, Taylor RD, Gardoll S (2010). Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Economic Geology*, 105: 593-625.

Lefavrais-Raymond A (1966). Paléogéographie du seuil Morvano-Vosgien. Rapport BRGM DS. 66. A93, 37 p.

Lefavrais-Raymond A et Rouire J (1955). Etude stratigraphique et tectonique dans la région de Saint-André-en-Terre-Plaine (Yonne). Rapport BRGM, 26 p.

Lefavrais-Raymond A, Lhégu J, Renaud L, Scolari G (1965). Contribution à l'étude géologique et métallogénique du Nivernais septentrional. Bulletin BRGM, n°2, 1-22.

Lemarchand D, Wasseburg GJ, Papanatiassou DA (2004). Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 4665-4678.

Levresse G, Tritlla J, Solorio-Munguia JG, Valencia V, Linares PJP (2011). Fluid inclusions and U/Pb dating of the El Pilote fluorite skarn occurrence: metallogenic implications. *Comptes Rendus Geosciences*, 343: 342-350.

Lhégu J (1978). Ressources minières françaises, tome 3. Les gisements de fluorine (situation en 1978). BRGM, 225 p.

Li G, Peacor DR, Essene EJ (1998). The formation of sulfides during alteration of biotite to chlorite-corrensite. *Clays and Clay Minerals*, 46: 649-657.

Lorenz C et Weber C (1987). Forage scientifique de Sancerre-Couy (Cher). Rapport d'exécution et descriptions préliminaires. Terrains sédimentaires (thème 2 : anomalie magnétique du bassin de Paris). Document BRGM n°136, 205 p.

Lorenz JF (1971). Sur l'âge sinémurien des lambeaux de terrains sédimentaires silicifiés sur la partie centre-nord du Morvan (région de Saint-Aignan, Nièvre). *Bull. BRGM*, sect. I, 1: 35-45.

Ludwig KL (1999). ISOPLOT/Ex, version 1.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel: Berkeley Geochronology Center, Special Publication 1.

Machel HG (2000). Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140: 143-175.

Magniez F, Médioni R, Mégnien C, Mégnien F, Amédéo F, Destombes P, Fauvel P.J, Juignet P, Manivit J, Robazynski F, et Sornay J (1980). Crétacé Inférieur. In : CL. Mégnien and F. Mégnien, Eds., Synthèse géologique du bassin géologique du bassin de Paris. Stratigraphie et paléogéographie. *Mém. BRGM*, 101: 255-287.

Marchand L, Joseph D, Touray JC (1976). Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides – application au gîte de Maine (71-Cordes, France). *Mineralium Deposita* 11: 357-379.

Marcoux E (1987). Isotopes du plomb et paragenèses métalliques traceurs de l'histoire des gîtes minéraux – illustration des concepts de sources, d'héritage et de régionalisme dans les gîtes français, applications en recherche minière. Thèse de doctorat d'état, Clermont-Ferrand, 423 p.

Marignac C, Cuney M (1999). Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt. *Mineralium Deposita* 34: 472-504.

Marin-Carbonne J, Faure F, Chaussidon M, Jacob D, Robert F (2013). A petrographic and isotopic criterion of the state of preservation of Precambrian cherts based on the characterization of the quartz veins. *Precambrian Research*, 231: 290-300.

Mark DF, Parnell J, Kelley SP, Lee M, Sherlock SC, and Carr A (2005). Dating of multistage fluid flow in sandstones. *Science* 309: 2048-2051.

Matray JM (1988). Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux de réservoir pétrolier du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris. Thèse 3^{ème} cycle, Orsay, 120 p.

McLaren S, Neumann N, Sandiford M, Wyborn L (1999). Post-intrusion heating associated with high-heat-producing Proterozoic granites – implications for mineralizations? AGSO, Research Newsletter 30.

Mégnyen C, éditeur (1980). Synthèse géologique du bassin de Paris, Orléans, France. 933 p. 550.72 BRG (101, 102, 103)

Méloux J (1982). Carte des gîtes minéraux de la France à 1/500000, feuille Strasbourg, Morvan, Vosges et Forêt-Noire. BRGM.

Mercadier J, Cuney M, Lach P, Boiron MC, Bonhoure J, Richard A, Leisen M, Kister P (2011). Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. *Terra Nova*, 23: 264-269.

Meyer M, Brockamp O, Clauer A, Renk A, Zuther M (2000). Further evidence for a Jurassic mineralizing event in central Europe: K-Ar dating of hydrothermal alteration and fluid inclusion systematics in wall rocks of the Käfersteige fluorite vein deposit in the northern Black Forest, Germany. *Mineralium Deposita* 35: 754-761.

Michard Vitrac A, Albarede F, Allègre C (1981). Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature*, 291: 460-464.

Millot G (1960). Silice, silex, silicification et croissance des cristaux. *Bull. Serv Cartographie Géol* 2, 3-15.

Millot R, Négrel P, Petelet-Giraud E (2007). Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France). *Applied Geochemistry*, 22: 2307-2325.

Möller P (1991). REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. In: Pagel, M., Leroy, J.L. (eds) *Source transport and deposition of metals*. Balkema, Rotterdam, pp 91-94.

Möller P, Bau M, Dulski P, Lüders V (1998). REE and Y fractionation in fluorite and their gearing on fluorite formation. Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium. Schweizebart, Stuttgart, 575-592.

Montadert L, Roberts DG, De Charpal O, Guennoc P (1979). Rifting and subsidence of the northern continental margin of the Bay of Biscay. In: Montadert L, Roberts D-G, et al. (Eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 48. U.S. Government Printing Office, Washington, 1025-1060.

Mossman JR, Clauer N, Liewig N (1992). Dating anomalies in sedimentary basins: the diagenetic history of clay minerals in the sandstones of the Paris Basin, France. *Clay Minerals* 27: 211-226.

Munoz M, Premo WR, Courjault-Radé P (2005). Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. *Mineralium Deposita* 39: 970-975.

Nakai SI, Halliday AN, Kesler SE, Jones HD, Kyle JR and Lane TE (1993). Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits. *Geochim Cosmochim Acta* 57: 417-427.

Négrel P (2006). Water-granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, 21: 1432-1454.

Négrel P, Casanova J, Brulhet J (2006). REE and Nd isotope stratigraphy of a Late Jurassic carbonate platform, eastern Paris Basin, France. *Journal of Sedimentary Research*, 76, 605-617.

Nigon P (1988). La fluorine stratiforme de la bordure Ouest du Morvan: Géologie, géochimie et modélisation. Thèse de troisième cycle, Univ. Orléans, 252 p.

Pagel M, Pinte G, Rotach-Toulhoat N (1987). The rare earth elements in natural uranium oxides. *Monograph Series on Mineralium Deposita*, 27: 81-85.

Parcerisa D, Thiry M, Schmitt JM (2010). Albitisation related to the Triassic unconformity in igneous rocks of the Morvan Massif (France). *International Journal of Earth Sciences (Geol Rundsch)*, 99: 527-544.

Patrier P, Beaufort D, Bril H, Bonhomme M, Fouillac AM, Aumaître R (1997). Alteration-mineralization at the Bernardan U deposit (Western Marche, France): the contribution of alteration

petrology and crystal chemistry of secondary phases to a new genetic model. *Economic Geology*, 92, 448-467.

Pelch M, Appold M, Emsbo P, Bodnar R (2015). Constraints from fluid inclusion compositions on the origin of Mississippi Valley-Type mineralization in the Illinois-Kentucky district. *Economic Geology* 110: 787-808

Pelligrini M (2014). The European Raw Materials Initiative. Eu – Latin America dialogue on Raw Materials, Lima, Peru, 10-11 march 2014.

Pfaff K, Koenig A, Wenzel T, Ridley I, Hildebrandt LH, Leach DL, Markl G (2011). Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and collomorph ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis. *Chemical Geology* 286: 118-134.

Pi T, Solé J, Taran Y (2005). (U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorspar deposit in the Taxo mining district, Mexico. *Mineralium Deposita*, 39: 976-982.

Pin C, and Duthou JL (1990). Sources of Hercynian granitoids from the French Massif Central: Inferences from Nd isotopes and consequences for crustal evolution. *Chemical Geology*, 83: 281-296.

Pin C, and Paquette JL (2002). Sr-Nd isotope and trace element evidence for a Late Devonian active margin in northern Massif-Central (France). *Geodinamica Acta*, 15: 63-77.

Piqué A, Canals A, Grandia F, Banks DA (2008). Mesozoic fluorite in NE Spain record regional base metal-rich brine circulation through basin and basements during extensional events. *Chemical Geology*, 257: 139-152.

Ploquin F (2011). Argiles, traceurs de paléoconditions diagénétiques et hydrothermales. Recherche des évidences minéralogiques et géochimiques de l'hydrothermalisme dans les formations diagénétiques argileuses, gréseuses et carbonatées du Trias du Bassin parisien. Thèse, Poitiers, 276 p.

Pósfai M, Dunin-Borkowski RE (2006). Sulfides in biosystems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61: 679-714.

Pribnow D, and Schellschmidt R (2000). Thermal tracking of upper crustal fluid flow in the Rhine Graben. *Geophysical Research Letters*, 27: 1957-1960.

Raffensperger JP, and Garven G (1995). The formation of unconformity-type uranium ore-deposits 1. Coupled groundwater flow and heat transport modeling. *American Journal of Science*, 295: 581-636.

Reeder RJ (1991). Surfaces make a difference. *Nature*, 353: 797-798.

Richard P, Shimizu N, Allègre CJ (1976). $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planetary Science Letters* 31: 269-278.

Richardson CK, and Pinckney DM (1984). The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock fluor spar district, Illinois: Mineralogy, paragenesis, and fluid inclusions. *Economic Geology*, 79: 1833-1856.

Richardson CK, Holland HD (1979). Fluorite deposition in hydrothermal systems. *Geochimica Cosmochimica Acta* 43: 1327-1335.

Ricordel C, Parcerisa D, Thiry M, Moreau MG, Gómez-Gras D (2007). Triassic magnetic overprint related to albitization in granites from the Morvan massif (France). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 251: 268-282.

Risler JJ (1974). Description et classification géologique des sources minérales et thermales du Massif Central. Rapport BRGM 74 SGN 418 MCE.

Risler JJ, Batard F, Degranges P, Bosch B, Derec F (1978). Hélium et sources thermominérales en France. Rapport BRGM, 78 SNG 684 MCE, 22 p.

Rolin P, Stussi JM (1997). Décrochement intracrustaux et intrusions granitiques carbonifères dans le Morvan (Massif central français). *Bulletin de la Société Géologique de France*, t.162, 1: 123-130.

Sanchez V, Cardellach E, Corbella M, Vindel E, Martín-Crespo T, Boyce AJ (2010). Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. *Ore Geology Reviews*, 37: 87-100.

Schwinn G, Markl G (2005). REE systematic in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology* 216: 225-248.

Scolari G (1966). Etude pétrographique de l'Assise de base secondaire sur les bordures N et W du Morvan (Auxois, terre-Plaine, Nivernais). Rapport BRGM, DS 66 A51, 149 p.

Seal RR, Alpers CN, Rye RO (2000). Stable isotope systematics of sulfate minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40: 541-602.

Senko JM, Campbell BS, Henriksen JR, Elshahed MS, Dewers TA, Krumholz (2004). *Geochemica and Cosmochimica Acta*, 68: 773-780.

Seward TM and Barnes HL (1997). Metal transport by hydrothermal ore fluids. In H.L. Barnes (ed), *Geochemistry Hydrothermal Ore deposits*. John Wiley & Sons, pp. 435-86.

Sizaret S, Marcoux E, Jébrak M, Touray JC (2004). The Rossignol Fluorite Vein, Chaillac, France: Multiphase Hydrothermal Activity and Intravein Sedimentation. *Economic geology* 99: 1107-1122.
Sizaret, S. 2002. *Genèse du système hydrothermal à fluorine-barytine-fer de Chaillac, (Indre, France)*. Thèse, Orléans, 270 p.

Sizaret, S., Marcoux, E., Boyce, A., Jébrak, M., Stevenson, R., Ellam, R. 2009. Isotopic (S, Sr, Sm/Nd, D, Pb) evidences for multiple sources in the Early Jurassic Chaillac F-Ba ore deposit (Indre, France). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 180, 2: 83-94.

Soudry D, Segal I, Nathan Y, Glenn CR, Halicz L, Lewy Z, VonderHaar DL (2004). $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope variations in Cretaceous Eocene Tethyan francolites and their bearing on phosphogenesis in the southern Tethys. *Geology*, 32: 389-392.

Soulé de Lafont D, Lhégu J (1980). Les gisements stratiformes du Morvan (sud-est du bassin de Paris, France), 26 CGI, Paris 7-17/07/1980 BRGM fascicule E2, 40 p.

Spötl, C., Matter, A., Brevart, O. 1993. Diagenesis and porewater evolution in the Keuper reservoir, Paris Basin (France). *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 909-928.

Stacey, J.S., and Kramers, J.D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 207-221.

Staude S, Göb S, Pfaff K, Ströbele F, Premo WR, Markl G (2011). Deciphering fluid sources of hydrothermal systems: a combined Sr- and S-isotope study on barite (Schwarzwald, SW Germany). *Chemical Geology*, 286: 1-20.

Stauss H (1997). The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeo., Palaeoclim., Palaeoeco.*, 132: 97-118.

Steele-MacInnis M, Bodnar RJ, Naden J (2011). Numerical model to determine the composition of H₂O-NaCl-CaCl₂ fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data. *Geochimica Cosmochimica Acta* 75: 21-40.

Steiger RH, E Jäger (1977). Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planetary Science Letters*, 36: 359-362.

Tardy Y, Norbert C, Fontes JC, Nahon D (1982). Origine marine des éléments constituant les barytines de la région de Chaillac (Indre, France). Relation probable entre transgressions et circulations convectives d'eau de mer dans les massifs granitiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 295: 219-224.

Taylor SR, and McLennan M (1988). The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. *Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earths*, 11: 485-578.

Thierry J, and Barrier E (2000). Middle Callovian, map 9, in J. Dercourt, M. Gaetani, B. Vrielynck, E. Barrier, B. Bijou-Duval, M. F. Brunet, J.P. Cadet, S. Crasquin and M. sandulescu, eds., *Atlas Peri-Thethys, palaeogeographical maps – Explanatory notes*: Paris, CCGM/CGMW, Paris, 49-110.

Thiry M, Quesnel F, Yans J, Wyns R, Vergari A, Théveniaut H, Simon-Coinçon R, Ricordel C, Moreau MG, Giot D, Dupuis C, Bruxelles L, Barbarand J, Baele JM (2006). Continental France and Belgium during the Early Cretaceous: paleoweatherings and paleolandforms. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 177/3: 155-175.

Tipper ET, Gaillardet J, Galy A, Louvat P, Bickle MJ, Capmas F (2010). Calcium isotope ratios in the world's largest rivers: a constraint on the maximum imbalance of oceanic calcium fluxes. *Global Biogeochemical Cycles*, 24: <http://dx.doi.org/10.1029/2009GB003574>.

Trinkler M, Monecke T, Thomas R (2005). Constraints on the genesis of yellow fluorite in hydrothermal barite-fluorite veins of the Erzgebirge, eastern Germany: evidence from optical absorption spectroscopy, rare-earth-element data, and fluid-inclusion investigations. *The Canadian Mineralogist*, 43: 883-898.

Tritlla J, Levresse G (2006). Comments on “(U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorspar deposit in the Taxco mining district, Mexico” by Pi et al. (*Miner Deposita* 39: 976-982). *Mineralium Deposita* 41: 296-299.

Ulrich MR and Bodnar RJ (1988). Systematics of stretching of fluid inclusions II: barite at 1 atm confining pressure. *Economic Geology*, 83: 1037-1046.

Uriarte JA (1997). Maturité thermique des sédiments de la bordure sud-est du bassin de Paris. *Terre et Environnement Genève*, vol. 9, 146 p.

U.S. Geological Survey, (2008). Mineral commodity summaries 2008: U.S. Geological Survey. 199 p.

Valette CO (1983). Karst et filons à fluorine dans le faisceau synclinal du Morvan: le gisement d'Argentolle (Saône et Loire, France). Thèse de troisième cycle, Orléans, 300 p.

van Achterbergh E, Ryan C, Jackson SE, Griffin WL (2001). Data reduction software for LA-ICPMS. In: Sylvester, P. (Ed.), *laser Ablation-ICPMS in the Earth Sciences*. Mineralogical Association of Canada Short course handbook, 239-243.

van Hinsberg VJ, Migdisov AA, Williams-Jones AE (2010). Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning. *Geology*, 9: 847-850.

Vialette YP (1973). Age des granites du Massif Central. *Bulletin de la Société Géologique de France* (7), XV, 3-4: 260-270.

Vincent B, Emmanuel L, Houel P, Loreau JP (2007). Geodynamic control on carbonate diagenesis: petrographic and isotopic investigation of the Upper Jurassic formations of the Paris Basin (France). *Sedimentary Geology*, 197: 267-289.

Walker TR (1960). Carbonate replacement of detrital crystalline silicate minerals as a source of authigenic silica in sedimentary rocks. *Bulletin of the geological society of America*, 71: 145-152.

Wei HF (1990). Modélisation tridimensionnelle du transfert d'eau, de chaleur et de masse dans l'aquifère géothermique du Dogger dans le bassin de Paris. Thèse de doctorat, Ecole des mines, 228 p.

Wilkinson JJ (2001). Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos* 55: 229-272.

Williamson BJ, Shaw A, Downes H, Thirlwall MF (1996). Geochemical constraints on the genesis of Hercynian two-mica leucogranites from the French Massif Central. *Chemical Geology*, 127: 25-42.

Wood SA (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, 88: 99-125.

Wyns R (2003). Fissuration profonde induite par l'altération : processus d'acquisition et répartition 3D des propriétés physique des profils d'altération. Publ., ASF, Livre des résumés, Paris, 38: 529-530.

Xiang S, Jun D, Liqiang Y, Qingfei W, Zirong Y, Qingjie G, Changming W (2010). REE and Sr-Nd isotope geochemistry for Yixian fluorite deposit, western Liaoning Province, China, and its geological implications. *J Earth Sci* 21, II: 227-235.

Yardley BWD (2005). Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Economic geology* 100: 613-632.

Zheng YF (1993). Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 1079-1091.

Zheng YF (1999). Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33: 109-126.

Ziegler PA (1988). Evolution of the Arctic-North Atlantic and the Western Tethys - a visual presentation of a series of paleogeographic-paleotectonic maps. *Memoir-American Association of Petroleum Geologists*, 43: 164-196.

ANNEXE 1

Descriptions méthodologiques supplémentaires et illustrations

1) Pétrographie

Afin d'établir une chronologie relative entre les différentes phases minérales des différents gisements et gîtes, plusieurs techniques microscopiques ont permis l'étude de lames polies. La majorité des échantillons utilisés dans ce travail provient de prélèvements directs sur le terrain à partir des affleurements disponibles et des forages carottés. Une autre partie des échantillons provient de la collection de fluorine du BRGM, appartenant à J. Lhégu.

Microscope à cathodoluminescence (CL)

L'analyse consiste à bombarder un échantillon (plot, section épaisse ou lame polie) par un faisceau d'électrons à haute énergie, émis depuis un canon à cathode froide, conduisant à l'émission d'une lumière visible. Celle-ci est due à l'excitation de certains éléments traces contenus dans les minéraux. Parmi les impuretés, les ions des métaux de transition (Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) dont la couche 3d est incomplètement remplie et ceux des terres rares 4fⁿ sont très efficaces en raison de leur configuration électronique, impliquant une très grande sensibilité à des apports d'énergie extérieurs, comme celle des photons de lumière visible ou ultra-violet (Barbin et Schvoerer *et al.*, 1997).

En géosciences, l'utilisation du microscope CL permet de visualiser des structures de recristallisation, des zones de croissances, des phases de cimentation ou encore des phénomènes de surcroissances. Dans le cas de la fluorine, cette technique a permis de distinguer des motifs de croissance et des couleurs de luminescence différents en fonction des générations de fluorine. Deux types de zonations de croissance ont été rencontrées pour la fluorine : (1) le « concentric-zoning » qui donne une image de l'évolution de la morphologie du cristal au cours de sa croissance (Figure 1), pouvant être lié aux

modifications des fluides ou des conditions environnementales (Barbin et Schvoerer *et al.*, 1997) ; (2) le « sectoral zoning » qui dépend de l'orientation des faces de croissance du cristal (Reeder, 1991).

Quelques analyses spectrales ont été réalisées à l'Université de Mons (Belgique) au département de Géologie, sur quelques échantillons de fluorine (Figure 1). L'installation de cathodoluminescence spectrale développée à l'UMONS consiste en un microscope polarisant Zeiss Universal-R modifié pour recevoir un spectromètre optique sur le port direct et un dispositif à filtre optique à la place du bloc binoculaire. Une caméra CCD couleur de haute sensibilité refroidie par effet Peltier est montée à l'arrière du dispositif à filtres, qui peut recevoir une règle à glissière contenant un long filtre continu (de 400 à 1000 nm) ou une série de filtres (420, 480, 600, 671 et 870 nm). Une lumière est pratiquée à la fin de chacune de ces deux règles afin d'observer l'émission de cathodoluminescence totale. Pour observer l'émission spectrale à une longueur d'onde donnée, il suffit de présenter le filtre correspondant devant le capteur de la caméra, que l'on a préalablement réglé en mode détection monochrome. Pour obtenir le spectre d'émission, l'image est envoyée sur le port direct en rétractant le miroir caméra et la lumière provenant de la zone centrale de celle-ci (zone analytique de taille réelle de 30 à 40 μm de diamètre) est analysée à l'aide d'un spectromètre optique COS8200 à capteur CCD refroidi par effet Peltier (gamme spectrale : 350 à 1100 nm, résolution 3.7 nm). L'unité de cathodoluminescence est une CITL Mk5 (ex-Technosyn). Le canon à cathode froide opère à 15 kV et le courant de faisceau est de 500 μA (ces deux paramètres pouvant être changés). Le faisceau défocalisé a une taille d'environ 10 x 3 mm sur l'échantillon. De l'hélium est admis dans la chambre afin de stabiliser le faisceau. La sensibilité du dispositif est suffisante pour détecter en quelques secondes l'émission très faible issue de minéraux peu luminescents comme le quartz.

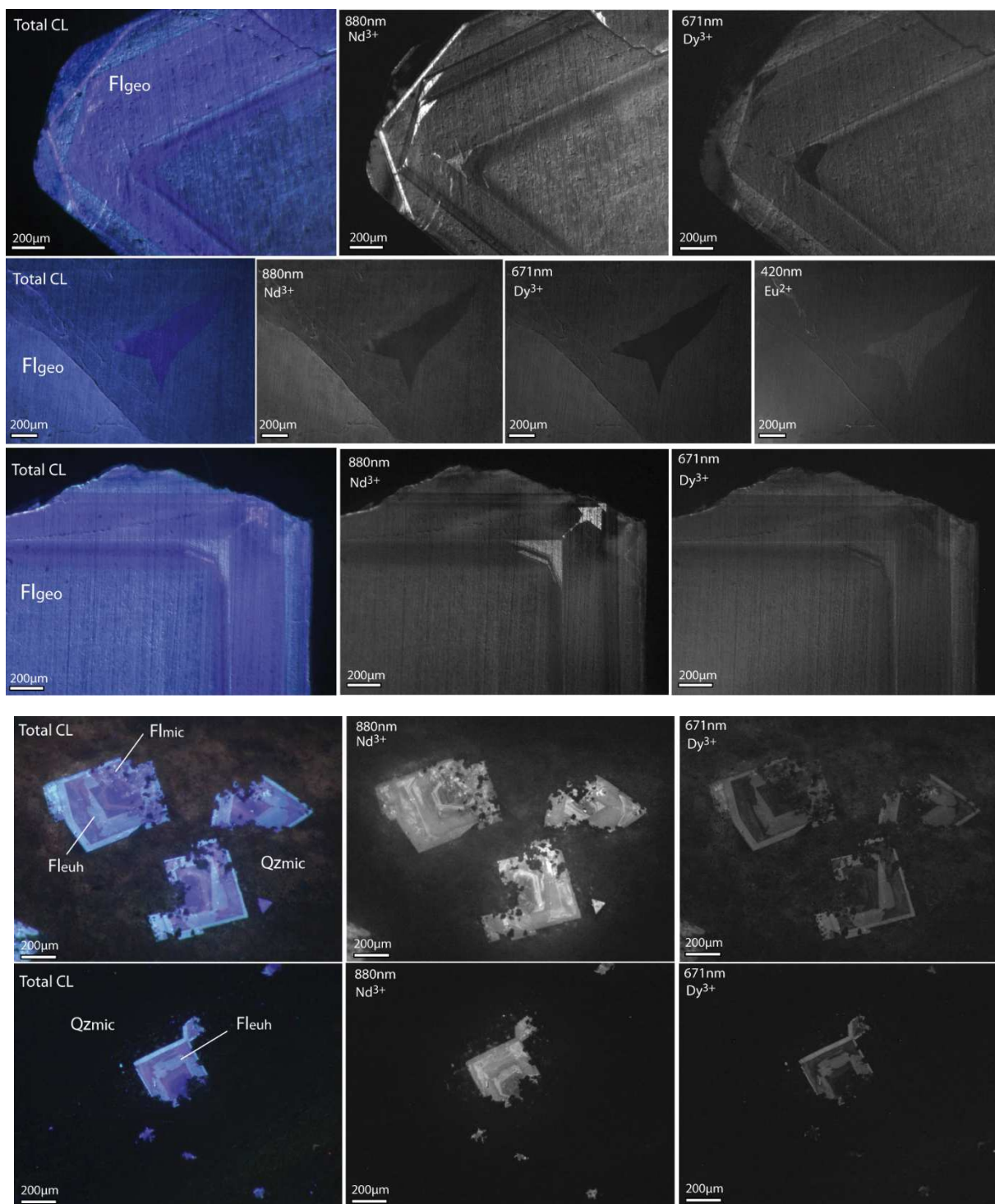


Figure 1: Observations en cathodoluminescence des générations géodiques (planche photo supérieure) et automorphes au sein du quartz microcristallin (planche photo inférieure) à différentes longueur d'ondes d'émission spectrales (800 nm, 671 nm et 420 nm) permettant de mettre en évidence la distribution spatiale des LREE et HREE (Sm^{3+} et Dy^{3+}) au sein d'un cristal de fluorine. Les zonations mettent également en évidence des changements de forme cristalline octaèdre-cube pour la génération automorphe dispersée dans le quartz microcristallin (planche inférieure).

2) Géochimie

LA-ICPMS (Laser Ablation connected with an Induced Coupled Plasma-Mass Spectrometer)

Préparation

Des cristaux centimétriques de fluorine ont pu être individualisés. Ils ont été nettoyés à l'eau déionisée, puis positionnés dans une cuve à ultrasons. Des sections épaisses ont également été réalisées à partir des échantillons. Les échantillons ont été mis dans de la résine pour former un plot de diamètre d'environ 2 cm sur 1 cm de hauteur (Figure 2).

Conditions d'analyses

Un système d'ablation laser Resonetics M50E produisant une longueur d'onde de 193 nm, connecté à une ICP-MS Agilent 7500, a été utilisé pour l'analyse des cristaux de fluorine de cette étude. Les conditions d'analyse utilisées incluent une énergie de 3,5 mJ, une fréquence de 10Hz et un spot fixe de 73 microns. Préablement à l'analyse, la surface de l'échantillon est nettoyée en utilisant le laser grâce à un tir bref à l'endroit choisi pour l'analyse. L'analyse correspond à la mesure du blanc (bruit de fond) pendant 30 secondes suivie par la mesure de concentrations dans les cristaux de fluorine pendant une minute (Figure 3). Le bruit de fond est ensuite retranché à l'analyse de l'échantillon pour la détermination des concentrations. Le traitement des données a été effectué grâce au logiciel GLITTER (van Achterberg *et al.*, 2001). Les isotopes ^{25}Mg , ^{43}Ca , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{208}Pb , ^{232}Th et ^{238}U ont été mesurés. Le ^{43}Ca a servi de standard interne pour le calcul des concentrations pour chaque échantillon. Pour cela, la valeur stœchiométrique du Ca dans une fluorine a été utilisée. Le standard NIST612 (verre dopé à 40 ppm) a servi comme standard externe pour la calibration de l'instrument et le géostandard BCR-2 (verre) comme échantillon inconnu pour le contrôle qualité. La fidélité de la mesure sur 11 mesures indépendantes du verre standard est comprise entre 3,4 et 7,1% (1SD) pour les éléments des

Terres Rares, 2 % pour Sr, 5 % pour Y et Rb, 4,5 % pour Mg, 7 % pour Th et 14 % pour U. La possibilité d'utiliser un cristal de fluorine comme « standard maison » sur des cristaux de fluorine de qualité gemme a été testé.

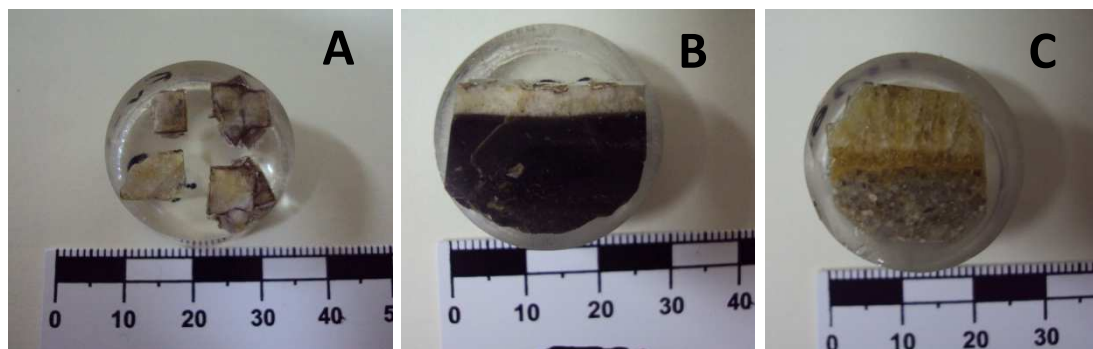


Figure 2: plots en résine dédiés aux analyses LA-ICPMS. A : cristaux de fluorine à bordure violette de Pierre-Perthuis (PP12) ; B : section épaisse de la silice noire et des cristaux de fluorine de Pierre-Perthuis (PP5c) ; C : section épaisse des grès d'Antully avec une fracture remplie de fluorine.

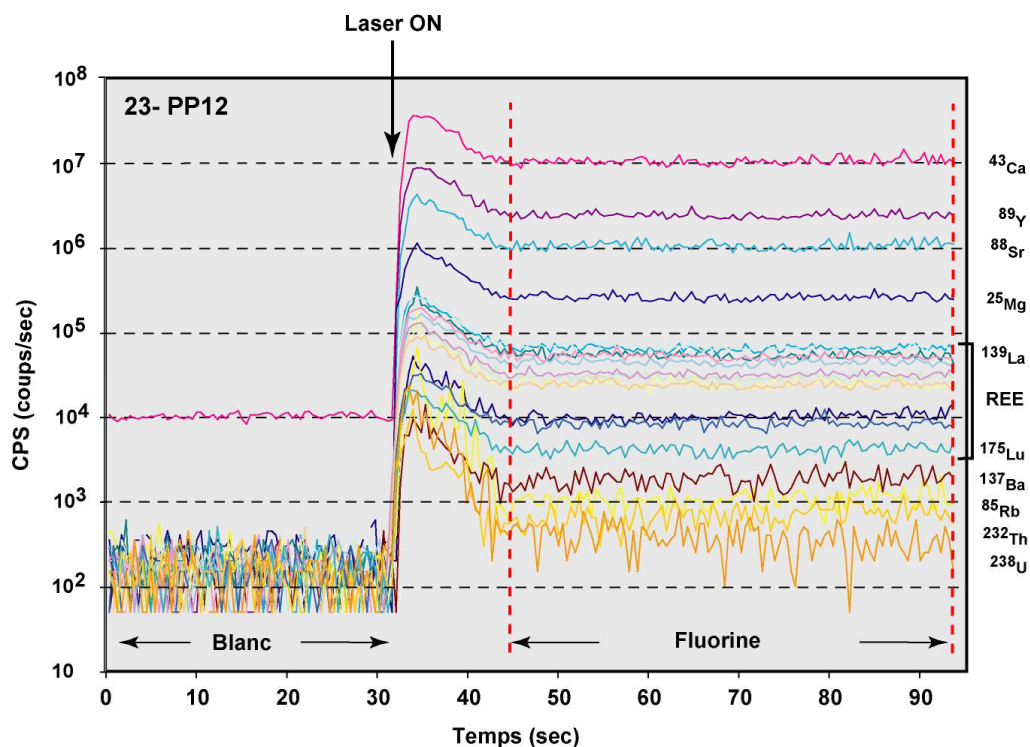


Figure 3: Signaux en CPS (coups/sec) pour les différents isotopes analysés en fonction du temps (sec) lors d'une ablation laser pour l'échantillon PP12. Le domaine entre les deux bandes rouges correspond au temps d'intégration utilisé pour le calcul des concentrations.

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Préparation

Des cristaux de fluorine sont isolés, concassés puis triés sous loupe binoculaire afin de sélectionner les morceaux de cristaux les plus purs, sans inclusions solides ni oxydes en surface. Une fois sélectionnés, les cristaux sont broyés à la main à l'aide d'un mortier à agathe. Chaque poudre obtenue est pesée puis stockée dans un pilulier.

Des tests de mise en solution pour dissoudre la fluorine ont été effectués en début de thèse afin de privilégier le protocole le plus efficace. Le fluor de la fluorine n'est pas un élément facilement digérable. Cependant il s'agit d'un minéral composé à environ 51% de Ca, dont la dissolution sera favorisée par une attaque acide. Parmi les mélanges d'acides réalisés, certains proviennent de plusieurs protocoles obtenus dans les publications (ex : Evans *et al.*, 2005) et de nouveaux ont été testés avec parfois les mêmes acides mais des proportions et des molarités différentes (HF/HNO₃ ; HF/HClO₄ ; HNO₃/HClO₄ ; HCl).

Le protocole le plus efficace est le suivant :

- 60 mg de poudre dans 8ml d'HCl 12N ultra pur 30%
- chauffage à 130°C savillex fermé jusqu'à totale dissolution

Certains des protocoles étudiés préconisent l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF) qui n'est pas très judicieux pour mettre en solution l'élément fluor F. Les essais ont d'ailleurs montré la formation de précipité blanchâtre, probablement des complexes fluorés.

TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry)

Préparation

L'objectif est de séparer le strontium (Sr) et le néodyme (Nd) des autres éléments de la solution acide.

Pour cela, une première chimie effectuée sur colonne à résine cationique permettra de séparer Sr et les terres rares. La résine doit être conditionnée au préalable avec 10ml d'HCl 1.5N. Avant de charger les échantillons sur les colonnes, il est primordial de calculer la quantité de solution nécessaire à prélever de la solution mère pour avoir une teneur en Nd et Sr suffisante pour les analyses isotopiques. Une fois le volume calculé et prélevé (1 à 3ml), la solution est évaporée. Le résidu est repris avec 5ml d'HCl 1.5N puis chargé dans les colonnes, en prenant soin d'homogénéiser la solution. Après le chargement de l'échantillon, une étape de rinçage en HCl 1.5N puis 2.5N est nécessaire avant la récupération du strontium. Ce dernier est récupéré dans un bécher en téflon après le passage de 20ml d'HCl 2.5N. La solution de Sr est ensuite mise à évaporer.

Concernant la récupération des terres rares, il s'agit de continuer, sur ces mêmes colonnes, par un rinçage progressivement plus acide avec HCl 2.5N, 4N puis 6N. Les terres rares sont alors entièrement récupérées dans un nouveau bécher en téflon puis mis à évaporer. Une seconde chimie sur colonne est nécessaire pour séparer Nd et Sm des autres terres rares récupérées lors de la première séparation (Figure 5A). Ces colonnes se nomment « reverse » car elles permettent de faire descendre le Nd avant le Sm. Il s'agit dans ce cas d'une résine échangeuse d'ions permettant la purification de la solution : c'est un mélange de DEHP (Di (2-Ethyl Hexyl) phosphate) et de téflon.

Avant toutes manipulations, il est indispensable de conditionner les résines avec HCl 0.2N et de déterminer un profil d'élution des colonnes par colorimétrie (Figure 5B). La solution de colorimétrie (1 goutte de colorant noir d'ériochrome+ 2 gouttes d'ammoniac) va réagir avec les ions 3+ pour donner une coloration rose. Il est alors aisé de situer le volume d'acide dans lequel se trouve le Nd.

Pour se faire, la résine doit être dopée avec une solution de Nd pure (1ml à évaporer repris avec 100 μ l HCl 0.2N). Pour chaque colonne, des rinçages successifs sont effectués, ml par ml (1 à 15ml), afin de récupérer tout le Nd présent dans la solution. Chaque ml est récupéré dans des petites éprouvettes qui vont servir à la colorimétrie. La solution colorimétrique est versée dans chaque éprouvette, pour chaque ml récupéré. Une coloration rose indique la présence de Nd et permet d'évaluer le volume d'acide à récupérer, généralement du 5^{ème} ml au 11^{ème} ml versé. Les profils d'élution peuvent varier d'une colonne à l'autre, et le volume récupéré est alors à adapter pour chaque colonne.

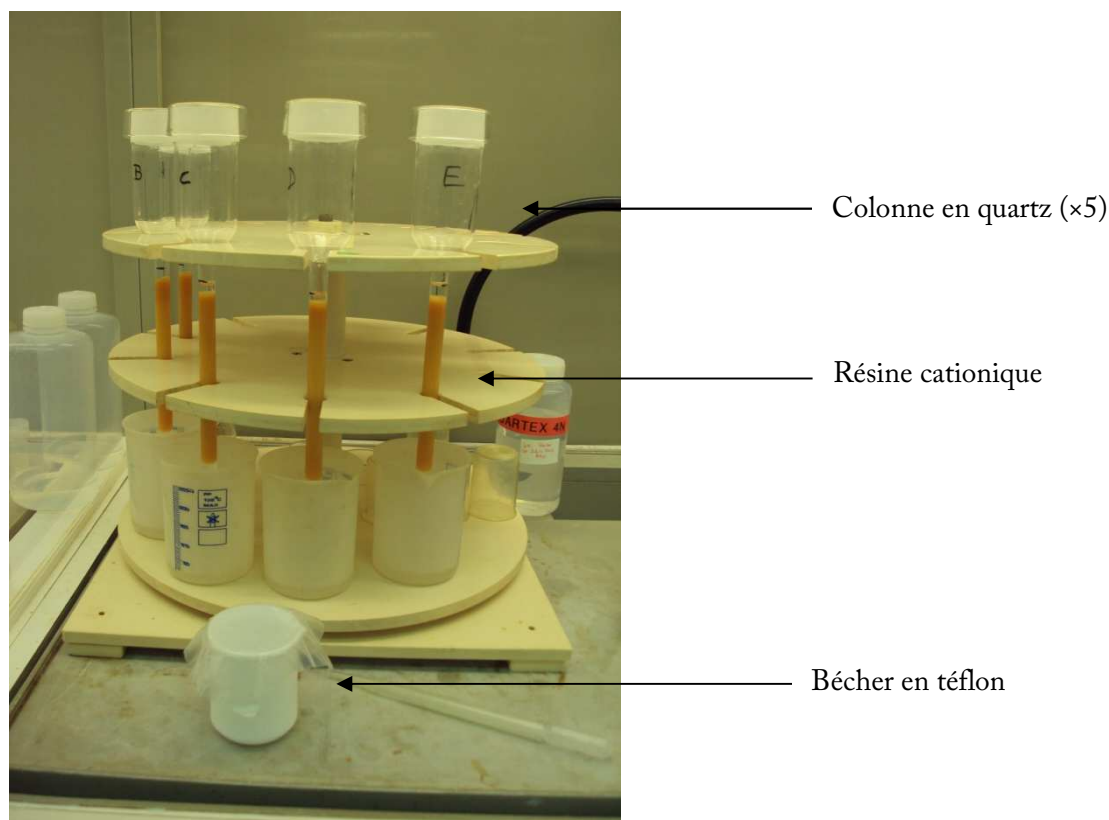


Figure 4: Illustration du matériel utilisé lors de la première chimie sur colonne à résine cationique afin d'extraire le strontium dans un premier temps et l'ensemble des terres rares dans un second temps.

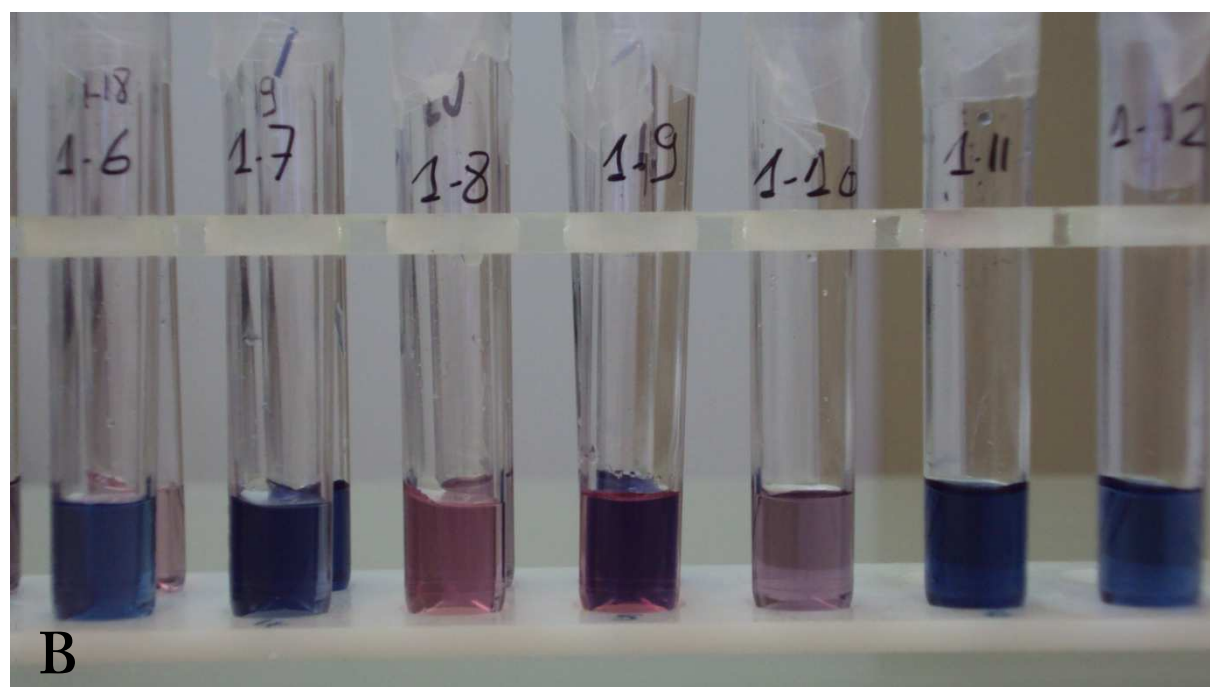


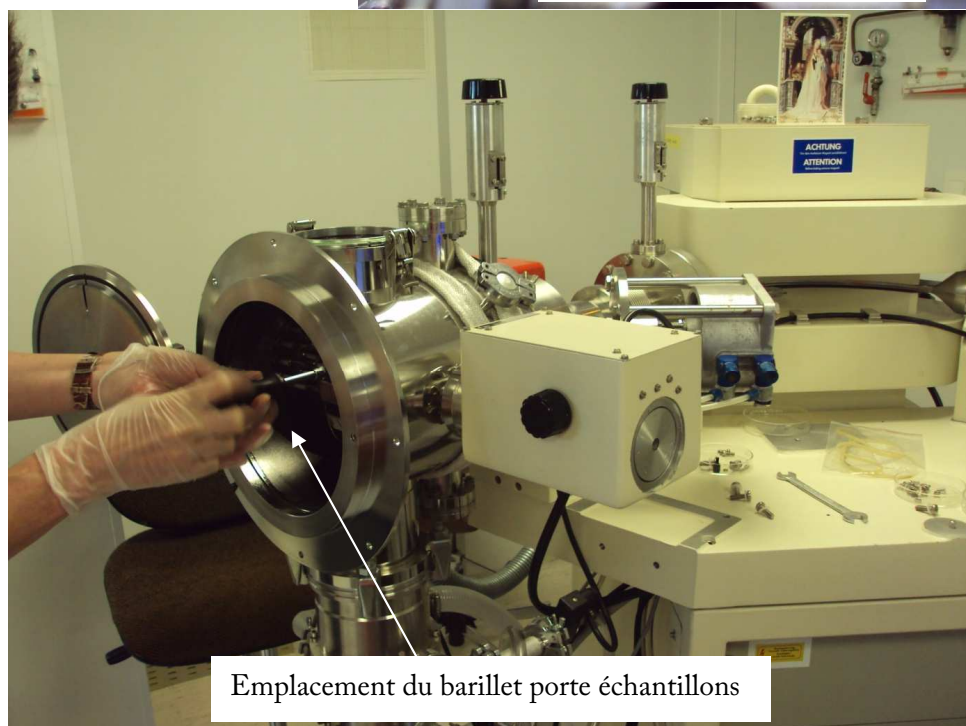
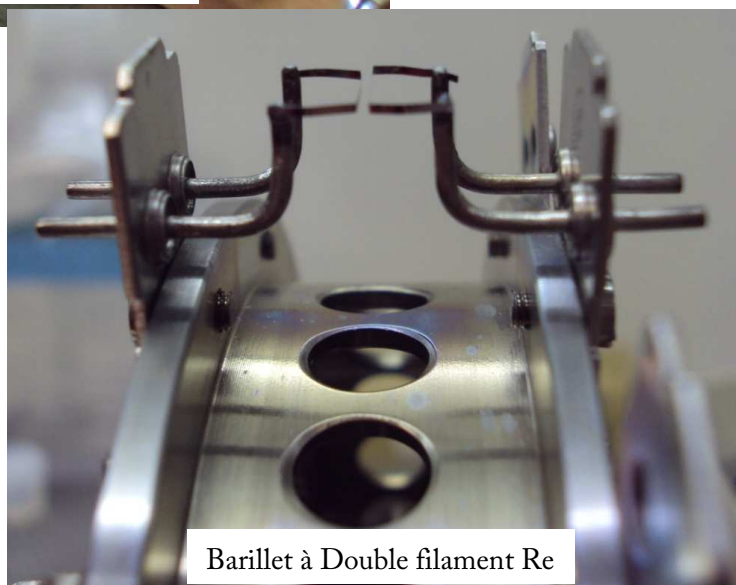
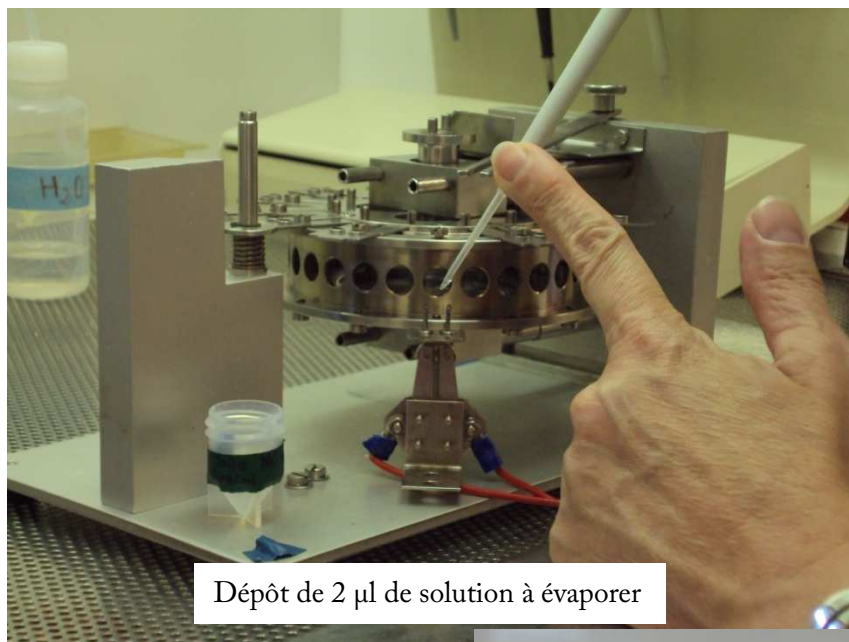
Figure 5: (A) Illustration du matériel utilisé lors de la seconde chimie sur colonne « reverse » à résine échangeuse d'ions ; (B) colorimétrie effectuée au préalable afin de contrôler la qualité de la résine et de déterminer le plus précisément un profil d'élution des colonnes. La coloration rose indique la présence de Nd.

Conditions d'analyses

Les émissions thermoïoniques du Nd et Sm sont obtenues en utilisant des doubles filaments de Re (40µm) préalablement dégazés et les échantillons sont chargés sous hotte à flux laminaire de la façon suivante :

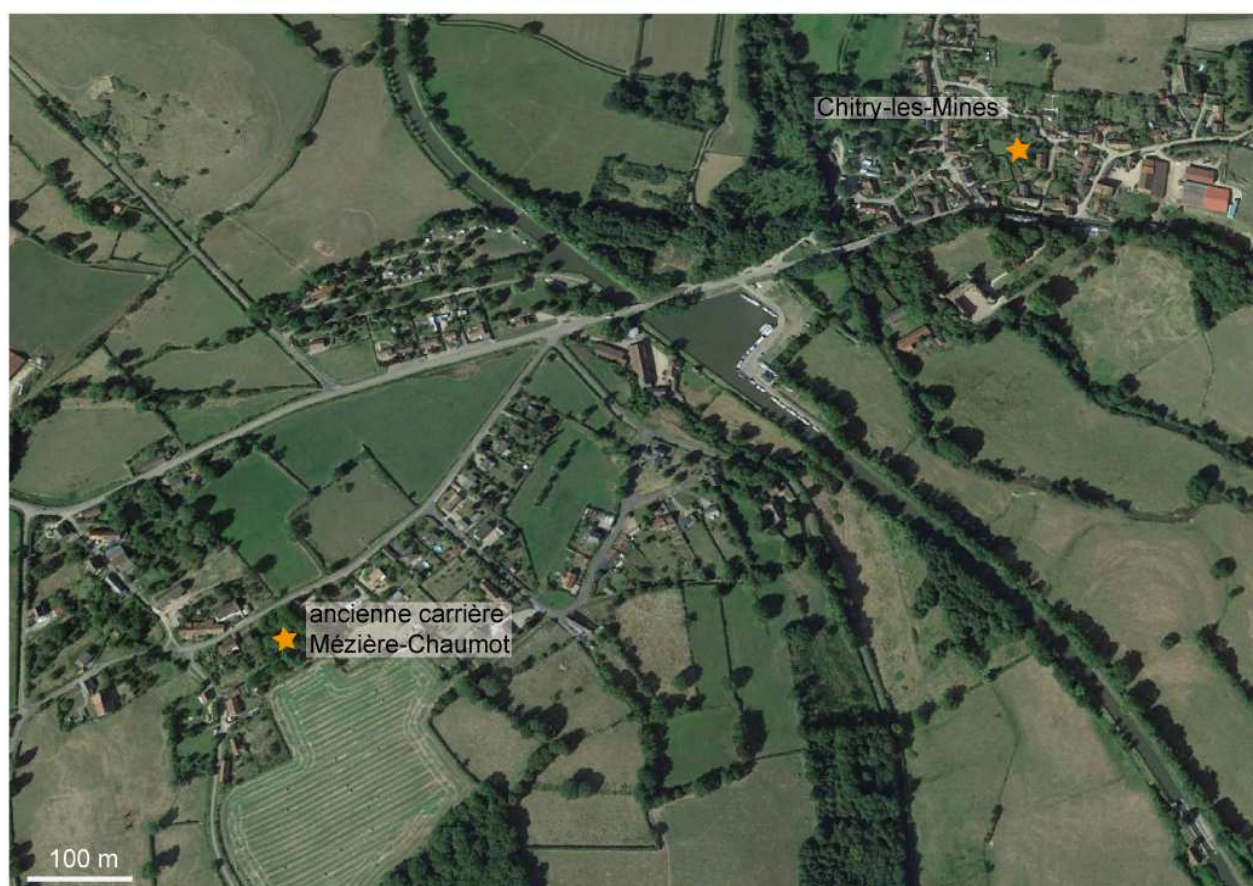
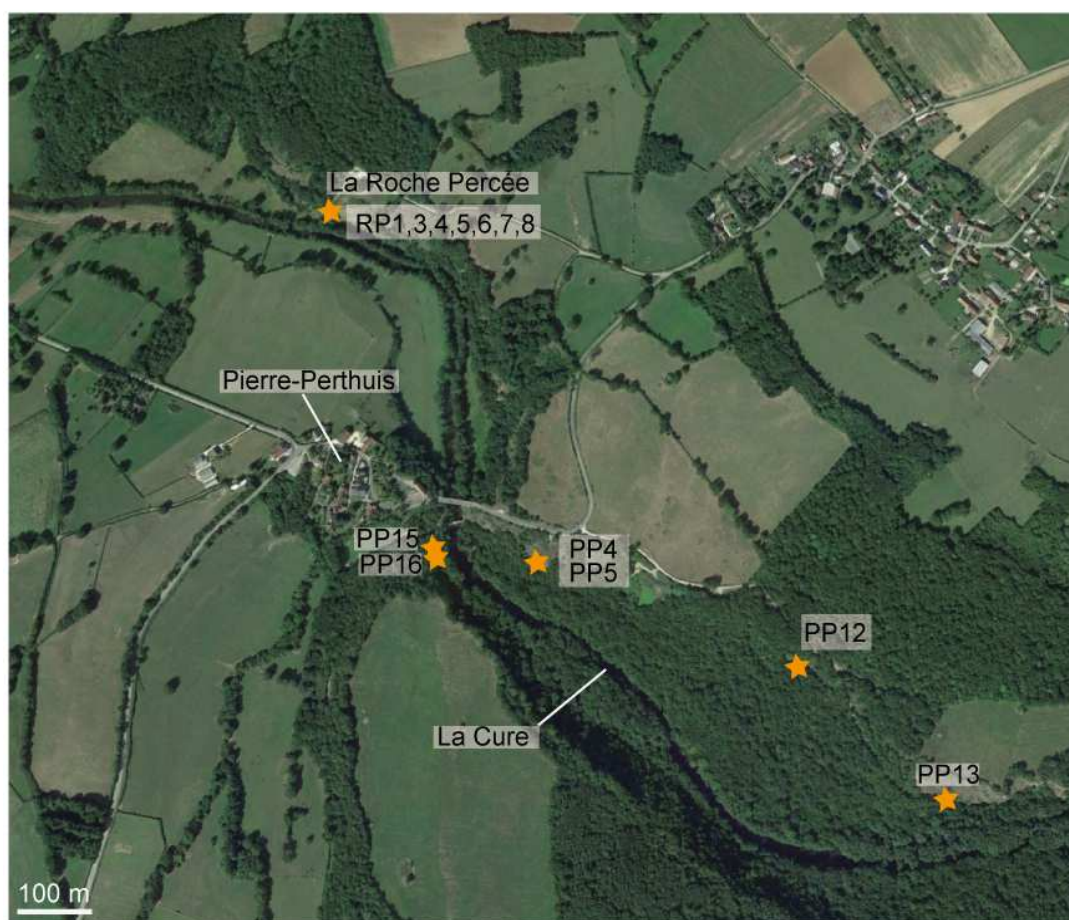
- Dilution de l'échantillon en HCl 2N. La teneur en Nd estimée des échantillons est calculée au préalable de sorte à avoir si possible entre 100 et 150 ng dans 2µl.
- Dépôt de 2µl de la solution sur le filament
- Evaporation lente de la goutte par chauffage du filament à 1A pendant 1 seconde. Il faut éviter l'oxydation de l'échantillon.
- Positionnement du filament sec sur le barillet porte échantillons (13 positions).

Dès que le vide est inférieur à 2.10^{-7} mbar dans le spectromètre, le chauffage de l'échantillon peut être effectué ce qui engendre l'ionisation des éléments en ions positifs par perte d'électron (Rb^+ , Sr^+) ou en ions négatifs par gain d'un électron (chauffage à 2150°C pour Sm et 2250°C pour Nd). Pour les analyses isotopiques Sm-Nd, les masses 142, 143, 144, 145, 146, 147 et 148 sont collectées simultanément sur 7 cages de Faraday positionnées automatiquement pour une réception totale des différentes masses.



ANNEXE 2

Localisation des zones d'échantillonnages







Localisation des échantillons de la collection BRGM (Chitry-les-Mines)

Etages	Log S45 <i>Lithologie</i>	Lieu: Chitry	Minéralisations	Description
HETTANGIEN	0 5 10 15			calcaire altéré alternance de calcaire fin et de marnes noires
RHETIEN	20			lumachelle marnes noires fossilifères avec bancs plus calcaires calcaire marneux
KEUPER?	25 30 35 40	★ éch. S45.ER1 ★ éch. S45.ER2	Gn, Sp Brt, Gn, Sp Gn, Sp Gn Brt, Gn, Sp	argiles vertes silicifié beige, veinules de silice remplies de blende, fines mouches de galène et pyrite silicifié blanc crème, veinules de silice calcaire ocre silicifié marron foncé avec mouches de galène silicifié beige avec veinules de silice minéralisées en blende et pyrite. Apparition d'éléments granitiques silicifié beige plein d'éléments granitiques
SOCLE				granite rose avec quelques rubans silicifiés microgranite rose

Etages	Log S49 Lithologie	Lieu: Chitry	Minéralisations	Description
SINEMURIEN	0 5 10 15 20			calcaire cristallin altéré détritique calcaire cristallin gris bleuté à Gryphées
HETTANGIEN				calcaire gris fin et marnes noires détritiques tectonisée à la base niveau à fucoïdes au sommet
TRIAS?	25 30	★ éch. S49.ER1 ★ éch. S49.ER3	Brt, Gn, Py, Sp Brt, Sp Brt, Gn, Py Brt Gn, Sp	marnes bariolées rouges et vertes tectonisées au sommet marnes vertes marnes jaunes et calcaire marneux jaune mélangés silicifié noir avec présence de calcédoine silicifié noir et beige avec quelques fragments plus ou moins dissous de calcaire ocre silicifié noir avec éléments fins granitiques alignés selon des lits à 10° silicifié avec éléments granitiques silicifié noir avec éléments granitiques marnes verte silicifiées correspondant au passage d'une faille et silicifié avec éléments verdâtres indurés granite rose
SOCLE				

Etages	Log S71 <i>Lithologie</i>	Lieu: Chitry	Minéralisations	Description
SINEMURIEN	0 Cote (m) 5			couvert végétal calcaire gris cristallin, petits lits marneux à gryphées altérées
HETTANGIEN	10 15			 calcaire marneux fin avec quelques bancs de marnes noires plus importants à la base
RHETIEN	20			calcaire cristallin gris clair. Fins cristaux de pyrite dans un joint marneux calcaire gréseux fin avec joints marneux verdâtre et cristaux de pyrite à la base
KEUPER?	25 30 35	★ éch. 71/ER3 ★ éch. 71/ER7	Fl, Sp Brt, Sp Fl, Brt Fl, Brt, Sp, Gn Fl, Brt, Py Brt, Sp Brt, Sp, Gn	marnes rouges argiles vertes silicifié beige avec nodules noirâtres plus siliceux et très riche minéralisation en sulfures de fer silicifié beige altéré avec minéralisation de sulfures de fer rubanée silicifié beige parfois un peu bréchique avec minéralisation en sulfures de fer et en blende silicifié beige avec veinule de silice chargée de blende silicifié avec minéralisation en sulfures de fer silicifié avec éléments granitiques arène granitique plus ou moins consolidée par de la silice
SOCLE	40			terrain non carottable granite rose

Série stratigraphique de St-André-en-Terre-Plaine

Etages	Log TP 45 Lithologie	Lieu: St André	indices minéralisations	Description
	Cote (m)			
	270			
	280			
SINEMURIEN				calcaire cristallin à bancs minces de marnes noires
	290			calcaire gris fin alternant avec des marnes noires coquillè-
HETTANGIEN				marnes noires parfois coquillières avec quelques bancs calcaires
	300			lumachelle à petits grains détritiques marnes gris-verdâtre finement gréseuse calcaire gréseux lumachellique au sommet grès fin à ciment calcaire, qql filets argileux noirs
RHETIEN				fine alternance de lits marneux noirs et de calcaire argile noires à petits lits discontinus grès-calcaire grès fins à ciment calcaire, débris coquilliers et grès un peu conglomératique à ciment calcaire argile noires à petits lits discontinus grès-calcaire, qql nodules de calcaire calcaire dolomitique beige avec qql grains de quartz grès et argile noires
	310		Brt, Gn,	grès arkosique avec galets dolomitiques à la base
			Gn, Sp	dolomie beige à petits quartz
			Fl, Brt	argiles gréseuses vertes passant à un grès fin
				grès microconglomératique à fin, qql galets
TRIAS			Fl, Brt	dolomie beige chargée de petits quartz grès arkosique grossier dolomie beige avec éléments anguleux de socle
	320			arkose avec petits galets dolomitiques calcaire dolomitique avec passage argileux vert arkose avec éléments dolomitiques
NIVEAU DE BASE			Fl, Brt	dolomie beige chargée de petits éléments détritiques quelques passages arkosiques
SOCLE	330		Fl, Brt	argiles vertes avec petits éléments détritiques granite et géode de barytine entourée de fluorine

Echantillons étudiés des forages profonds du bassin de Paris

